

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Савіна Юлія Олександрівна

УДК 536.48; 537.622.5

ДИСЕРТАЦІЯ

**«МАГНІТНІ, ТЕПЛОВІ ТА РЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ
КВАЗІОДНОВИМІРНОГО ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКОГО
МАГНЕТИКА β -TeVO₄»**

01.04.11 – магнетизм

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

**Науковий керівник Пащенко Володимир Олександрович,
кандидат фізико-математичних наук**

Всі примірники дисертації ідентичні за змістом.
Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д64.175.02

Богдан М.М.

Харків 2018

АНОТАЦІЯ

Савіна Ю.О. Магнітні, теплові та резонансні властивості квазіодновимірного гейзенбергівського магнетика β -TeVO₄. – 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.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню впливу топології та фрустрації обмінних спин-спінових взаємодій на магнітні, резонансні та теплові властивості квазіодновимірної спінової $S = 1/2$ системи β -TeVO₄. Монокристал β -TeVO₄ є однією із трьох кристалічних модифікацій речовини TeVO₄, структура якого складається із зигзагоподібних ланцюжків квадратних пірамід VO₅.

Квазіодновимірні фрустровані магнетики характеризуються присутністю одночасно декількох обмінних взаємодій, що конкурують між собою. Основний стан таких систем може не відповідати звичайним уявленням про магнітний порядок феро-, фері- або антиферомагнітного типу. Конкуренція обмінних взаємодій призводить до формування складних модульованих магнітних структур з періодом, що не є співвимірним з періодом кристалічної ґратки, і/або з порушеною симетрією. Тому вивчення процесів взаємодії між магнітними іонами V⁴⁺ ($S=1/2$) та визначення величини та знаку обмінних констант в зигзагоподібному спіновому ланцюжку квазіодновимірної системи β -TeVO₄ є важливою задачею фізики магнітних явищ.

Для виконання поставленої задачі було задіяне декілька експериментальних методик: високочутливий метод СКВІД-магнітометрії (дослідження температурних, польових і кутових залежностей магнітного моменту), вимірювання намагніченості у сильних імпульсних магнітних полях, метод калориметрії (дослідження теплових характеристик) та електронного парамагнітного резонансу. Для вивчення впливу ступеню фрустрації у зигзагоподібному ланцюжку з двома конкуруючими обмінними взаємодіями проведено чисельне моделювання магнітних властивостей сполуки β -TeVO₄.

У ході магнітних досліджень було встановлено, що температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ 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 $S = 1/2$. Максимум на температурній залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ при $T_{\max} = 14,0$ К є характерною рисою одновимірних систем. Показано, що температурне положення і амплітуда максимуму не залежить від величини прикладеного магнітного поля, що вказує на антиферромагнітний характер обмінних взаємодій. Особливості високотемпературної поведінки кристала суттєво проявляються на температурній залежності добутку $\chi(T) \cdot T$, на якій при температурі $T_{\text{cross}} = 130$ К формується максимум, який не пов'язаний із структурними змінами в кристалі, а тільки вказує на більш складну топологію обмінних взаємодій в одновимірному магнетикі $\beta\text{-TeVO}_4$.

Високотемпературні магнітні властивості $\beta\text{-TeVO}_4$ добре описуються законом Кюрі-Вейса. Позитивні температури Кюрі-Вейса ($\theta_{a,c} = 1,6$ К, $\theta_b = 4,42$ К) вказують на ферромагнітний характер спін-спінових кореляцій при високих температурах, що обумовлено сумою конкуруючих АФМ і ФМ обмінних взаємодій з майже однаковою величиною. Отримані константи Кюрі ($C_{a,c} = 0,3609$ см³моль⁻¹К, $C_b = 0,3852$ см³моль⁻¹К) добре узгоджуються з теоретичною оцінкою для чисто спінового основного стану гейзенберґівського іона V^{4+} ($S = 1/2$) з невеликою анізотропією g -фактору.

В низькотемпературній області на температурній залежності магнітної сприйнятливості $\beta\text{-TeVO}_4$ спостерігаються три магнітні аномалії при температурах $T_N(0) = 4,65$ К, $T^{\text{II}}(0) = 3,28$ К і $T^{\text{III}}(0) = 2,26$ К. Встановлено, що при $T_N = 4,65$ К відбувається магнітний фазовий перехід в 3D антиферромагнітний стан з подальшими його модифікаціями при температурах $T^{\text{II}}(0)$ і $T^{\text{III}}(0)$.

Дослідження польових залежностей намагніченості $M(H)$ в сильних магнітних полях показали, що поле повного магнітного насичення спінової системи дорівнює $2H_E = 21,4$ Т. Також при $H = 18,5$ Т виявлена аномалія на

польовий залежності намагніченості $M(H)$, яка інтерпретується як фазовий перехід, індукований зовнішнім магнітним полем.

Проведено аналіз магнітних властивостей монокристалу β -TeVO₄. Показано, що найкращу згоду з експериментом було досягнуто для 1D J_1 - J_2 моделі з наступними параметрами взаємодій в зигзагоподібному ланцюжку $J_1/k_B = -38,33$ К та $J_2/k_B = 29,48$ К, що дозволило точно відтворити всі особливості магнітної поведінки квазі-1D магнетика β -TeVO₄ у температурному діапазоні 2-400 К. Отримана оцінка ефективної міжланцюжкової взаємодії ~ 1 К свідчить про високий ступінь магнітної одновимірності цієї сполуки. Знак ефективної міжланцюжкової взаємодії відповідає слабким феромагнітним міжланцюжковим кореляціям.

Методом ЕПР на частоті $\nu = 9,397$ ГГц в широкому діапазоні температур і магнітних полів досліджені резонансні властивості монокристалу β -TeVO₄. Виявлено, що спектр ЕПР містить дві лінії резонансного поглинання: широкий резонанс і вузький резонанс на фоні широкого сигналу. Отримане відношення інтенсивностей $\chi_{\text{ESR}}^{\text{I}}/\chi_{\text{ESR}}^{\text{II}}$ дорівнює $\sim 10^{-3}$, що говорить про домінуючий вклад широкого резонансу в спінову сприйнятливість сполуки β -TeVO₄ в широкому температурному діапазоні до 15 К. Виявлено критичне розширення ліній ЕПР в температурному інтервалі, що передує трьохвимірному магнітному впорядкуванню в монокристалі β -TeVO₄. Якісний опис температурної залежності ширини лінії ЕПР передбачає лінійний режим звуження резонансної лінії до мінімуму, з подальшим обмінним розширенням за законом $\Delta H_{\text{cr}} \propto (T - T_N)^{-1}$. Виявлено зміщення резонансного поля ліній ЕПР при зменшенні температури, що обумовлено розвитком спин-спінових кореляцій ближнього порядку.

В результаті дослідження температурної залежності питомої теплоємності монокристалу β -TeVO₄ в температурному інтервалі 0,1-300 К в нульовому магнітному полі також були виявлені три аномалії на кривій $C_p(T)$. Була встановлена природа виявлених низькотемпературних фазових перетворень, використовуючи метод «аналізу нахилу кривих нагрівання і охолодження». Показано, що при температурі $T_N = 4,65$ К відбувається фазовий перехід другого

роду в магнітовпорядкований стан β -TeVO₄, що супроводжується λ – аномалією. Фазовий перехід при $T^{\text{II}} = 3,18$ К не виявляє гістерезисних явищ по температурі, що, вказує на фазове перетворення другого роду. Виявлено помітний температурний гістерезис при фазовому переході при $T^{\text{III}} = 2,26$ К, що визначає його, як фазовий перехід першого роду.

При дослідженні магнітних і теплових властивостей виявлено, що температурне положення фазових переходів T_N , T^{II} і T^{III} залежить від величини зовнішнього магнітного поля. Були проведені вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості і питомої теплоємності при декількох фіксованих магнітних полях, спрямованих паралельно і перпендикулярно осі b , для більш детального дослідження впливу магнітного поля.

Дослідження температурних залежностей намагніченості монокристалу β -TeVO₄ у сильних імпульсних магнітних полях показало, що величина поля насичення 21,4 Т не залежить від температури і від орієнтації магнітного поля.

Використовуючи результати досліджень магнітної сприйнятливості, намагніченості, питомої теплоємності, побудована повна фазова H - T діаграма квазі-1D магнетика β -TeVO₄ для двох орієнтацій магнітного поля: вздовж і перпендикулярно осі b .

Відновлена детальна фазова H - T діаграма монокристалу β -TeVO₄ показує складну природу магнітних станів в присутності магнітного поля і наявність декількох фаз магнітовпорядкованого стану антиферромагнетика. Було встановлено, що при низьких температурах монокристал β -TeVO₄ має принаймні п'ять різних магнітних фаз. При $T_N = 4,65$ К ($H = 0$) відбувається перехід з парамагнітної фази у антиферромагнітний стан з подальшою модифікацією цієї АФ фази - AF^I, AF^{II}, AF^{III} і AF^{IV} фази. Слід зазначити, що всі фази є магнітовпорядкованими станами антиферромагнетика β -TeVO₄.

Було виявлено, що більшість фазових станів β -TeVO₄ (поведінки фазових меж) демонструють хороші ізотропні властивості, що повністю узгоджується з ізотропною 1D J_1 - J_2 моделлю з двома конкуруючими взаємодіями. Виняток становить AF^{III} фаза, поведінка якої має яскраво виражену осьову симетрію по

відношенню до осі b . Використовуючи теоретичні уявлення для ізотропної 1D J_1 - J_2 моделі з двома конкуруючими взаємодіями класифіковані фазові стани квазіодновимірного антиферомангнетика β -TeVO₄ зі спін-модульованою магнітною структурою.

При $H||b$ виявлена трикритична точка (точка співіснування трьох фаз) з координатами $H^* = 3,2$ Т і $T^* = 3,0$ К. Наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі обумовлена анізотропними властивостями основного стану – хіральної фази (AF^{III} фаза) і її стійкістю в більш сильних магнітних полях (до ~ 10 Т).

Таким чином, вперше досліджено магнітні, теплові та резонансні властивості квазіодновимірного магнетика β -TeVO₄ в широкому діапазоні температур і магнітних полів. Показано, що сполука β -TeVO₄ відноситься до класу квазіодновимірних спінових систем з двома конкуруючими взаємодіями: феромагнітний обмін між найближчими сусідами та антиферомагнітний обмін між наступними за найближчими сусідами в зигзагоподібному ланцюжку. Результати досліджень, що представлені в дисертаційній роботі, доповнюють і розширюють існуючі уявлення про природу обмінних взаємодій в кристалі β -TeVO₄. Всі отримані результати носять фундаментальний характер і можуть служити для більш глибокого розуміння явищ, що відбуваються у квазіодновимірних магнетиках при низьких температурах.

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

ABSTRACT

Yu.O. Savina. Magnetic, thermal and magnetic properties of quasi-one dimensional Heisenberg magnet β -TeVO₄. – Manuscript.

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

The dissertation is devoted to the experimental study of the influence of topology and frustration of exchange spin-spin interactions on the magnetic, resonance and thermal properties of a quasi-one-dimensional spin $S=1/2$ system β -TeVO₄. Quasi-one-dimensional frustrated magnets are characterized by the presence of several competing exchange interactions. The basic state of such systems may not correspond to the usual notions of the magnetic order type: ferro-, ferri- or antiferromagnetic. Competition of exchange interactions leads to formation of complex modulated magnetic structures with a period that is not commensurate with the period of the crystalline lattice and/or with the broken symmetry. Therefore, the study of the interaction processes between the magnetic ions V⁴⁺ ($S=1/2$) and the determination of the magnitude and sign of the exchange constants in the zigzag spin chains of the quasi-one-dimensional system β -TeVO₄ is an important problem in the physics of magnetic phenomena.

Several experimental techniques were used: highly sensitive method of SQUID-magnetometry (study of temperature, field and angle dependencies of magnetic moment), a method for measuring magnetization in strong pulsed magnetic fields, a calorimetry (research of thermal characteristics) and electron paramagnetic resonance method. For detection of the influence of frustration of exchange interactions in the zigzag chain β -TeVO₄ the numerical modeling of magnetic properties was carried out.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ of the β -TeVO₄ single crystal shows the presence of the axial anisotropy of the magnetic properties in respect of the crystallographic direction b , which can be due to a small anisotropy of the spectroscopic splitting g -tensor of V⁴⁺ ion with $S=1/2$. The maximum of $\chi(T)$ at $T_{\max} = 14,0$ K is a characteristic feature of one-dimensional systems. The temperature position T_{\max} and the amplitude of the maximum χ_{\max} do not depend on the magnitude of

the applied field, which is point to systems with antiferromagnetic exchange interactions. The high temperature behavior become more visible in the product $\chi(T) \cdot T$. The temperature dependence of $\chi(T) \cdot T$ demonstrates a broad maximum at a temperature $T_{\text{cross}} = 130$ K, which is not related to the structural changes in the crystal, but only points on a more complex topology of exchange interactions in a one-dimensional magnet β -TeVO₄.

The high-temperature magnetic properties of β -TeVO₄ are well described by the Curie-Weiss law. Positive Curie-Weiss temperatures ($\theta_{a,c} = 1,6$ K, $\theta_b = 4,42$ K) indicate the dominant ferromagnetic character of spin-spin correlations at high temperatures, which is due to competing AFM and FM exchange interactions with almost identical value. The obtained Curie constants ($C_{a,c} = 0,3609$ cm³ mol⁻¹ K, $C_b = 0,3852$ cm³ mol⁻¹ K,) are in good agreement with the theoretical estimate for pure spin state of V⁴⁺ ion ($S = 1/2$) with a small anisotropy of the g factor .

In the low-temperature region at the temperature dependence of the magnetic susceptibility of β -TeVO₄ the magnetic anomalies at temperatures $T_N(0) = 4,65$ K, $T^{\text{II}}(0) = 3,28$ K and $T^{\text{III}}(0) = 2,26$ K were detected. These anomalies are interpreted as a phase transitions in the studied system: a long-range-ordered AF state at $T_N = 4.65$ K and the further modifications of AF ordered at T^{II} and T^{III} .

The high magnetic fields investigation of the field dependences of the magnetization $M(H)$ of the single crystal β -TeVO₄ showed that the field of full magnetic saturation of the spin system is equal to $2H_E = 21,4$ T. Also, an additional anomaly of the $M(H)$ at $H = 18,5$ T was found, which is interpreted as a phase transition induced by an external magnetic field.

A theoretical analysis of the magnetic properties of a single crystal β -TeVO₄ was carried out. It is shown that the best agreement with the experiment can be achieved for a 1D J_1 - J_2 model with the following interaction parameters in the zigzag chain $J_1/k_B = -38,33$ K and $J_2/k_B = 29,48$ K. It allowed precisely reproduce all the peculiarities of the magnetic behavior of the quasi-1D magnet β -TeVO₄ over the entire temperature range. An estimation of the effective interchain interaction ~ 1 K shows the high degree of magnetic one-dimensionality of this compound. The resulting sign of the constant of

interchain interaction indicates the presence of weak ferromagnetic inter-chain correlations.

The resonance properties investigations of the single crystal β -TeVO₄ were carry by ESR method at a frequency $\nu = 9,397$ GHz in the wide temperature range and magnetic fields. The each ESR spectrum consists of two resonance lines in all orientations of the magnetic field: extremely wide resonance and narrow resonance. The ratio of the intensities lines $\chi_{\text{ESR}}^{\text{I}}/\chi_{\text{ESR}}^{\text{II}}$ is about $\sim 10^{-3}$, which indicates the dominant contribution of a broad signal with an axial g-tensor ($g_{\parallel} = 0,8$; $g_{\perp} = 1,6$) to the spin susceptibility of the compound β -TeVO₄ in a wide temperature range down to 15 K. In the temperature range above the three-dimensional magnetic ordering in the single crystal β -TeVO₄ a critical broadening of the ESR lines was detected. A qualitative description of the temperature dependence of the line width provides a linear mode of narrowing the resonance line to a minimum, followed by an exchange broadening power law $\Delta H_{\text{cr}} \propto (T - T_{\text{N}})^{-1}$. It was established that with a temperature decrease a change of the resonance field of both lines is due to the development of short-range spin-spin correlations.

As a result of the study of the temperature dependence of the specific heat of a single crystal β -TeVO₄ in the temperature range of 0,1-300 K the three anomalies were found on the $C_{\text{P}}(T, H=0)$. The nature of the detected low-temperature phase transitions was established due to the "analysis of the slope of the heating and cooling curves" method. At a temperature $T_{\text{N}} = 4,65$ K a second-order phase transition occurs in the antiferromagnetic ordered state of the β -TeVO₄, which is accompanied by λ -anomaly. The phase transition at $T^{\text{II}} = 3,18$ K does not reveal any temperature hysteresis phenomena, which indicates the second order phase transition. A noticeable temperature hysteresis at $T^{\text{III}} = 2,26$ K was found, which allows to consider it as the first order phase transition.

It was found that the temperature position of the observed phase transitions depends on the amplitude of the applied external magnetic field. For a more detailed study of the field dependence (behavior) of the temperature position of anomalies, measurements of temperature dependences of magnetic susceptibility and specific heat

at several fixed magnetic fields directed parallel and perpendicular to the axis b were performed.

The high magnetic pulsed fields investigation of the field dependences of magnetization of β -TeVO₄ showed that the saturation field $2H_E = 21,4$ T does not depend on the temperature and orientation of the magnetic field.

Using the results of studies of magnetic susceptibility, the magnetization, the specific heat capacity, the complete phase H - T diagram of a quasi-1D magnet β -TeVO₄ was restored for two orientations of the magnetic field $H \perp b$ and $H \parallel b$.

The phase H - T diagram of the single crystal β -TeVO₄ shows the complex nature of the magnetic states in the magnetic field and the presence a few phases of the magneto-ordered state of the antiferromagnet. It was found that at low temperatures the single crystal β -TeVO₄ has five different magnetic phases. At $T_N = 4,65$ K ($H = 0$) transition from paramagnetic (PM) phase to the long-range-ordered antiferromagnetic (AF) state and further modification of this phase of the AF^I, AF^{II}, AF^{III} and AF^{IV} are observed. It should be noted that all phases are magneto-ordered states of the antiferromagnet β -TeVO₄.

It was found that most of the phase states of β -TeVO₄ (phase boundary behavior) exhibit good isotropic properties, which is a good agreement with the isotropic 1D J_1 - J_2 model with two competing interactions. The exception is the VC phase, which has a pronounced axial symmetry relative to the axis b . Using isotropic 1D J_1 - J_2 model with two competing interactions, the classification of the detected phase states of a quasi-one-dimensional antiferromagnet β -TeVO₄ with a spin-modulated magnetic structure was provided.

At $H \parallel b$ it was found that the phase diagram has the triple critical point (a point of co-existence of three phases) with coordinates $H^* = 3,2$ T and $T^* = 3,0$ K. The presence of a triple critical point is due to the anisotropic properties of the chiral phase with a long-range chiral order vector (VC phase) and its stability in high magnetic fields (up to ~ 10 T).

For the first time the magnetic, thermal and resonant properties of a quasi-one-dimensional magnet β -TeVO₄ in a wide range of temperatures and magnetic fields are

investigated. It was shown that β -TeVO₄ compound belongs to a class of quasi-one-dimensional spin systems with two competing interactions: ferromagnetic nearest-neighbour interaction and the antiferromagnetic next-nearest-neighbour interaction in zig-zag chain. The results of the research presented in the dissertation complement and extend the existing notions about the nature of exchange interactions in the β -TeVO₄ crystal. All received results are fundamental and can serve for a deeper understanding of the phenomena occurring in low-dimensional magnets at low temperatures.

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

Список публікацій здобувача

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 19 наукових працях, серед яких 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-5]:

1. Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 chain system β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ / **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.

14 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [6–19]:

6. Magnetic properties of the chain system β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / Bludov O.M., **Savina Yu.O.**, Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Szewczyk A., Lemmens P., Berger H. // «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 β -TeVO₄ / Блудов А.Н., **Савина Ю.А.**, Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Szewczyk A. // «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 β -TeVO₄ / **Савина Ю.А.**, Блудов А.Н., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Lemmens P., Berger H. // "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 β -TeVO₄ / **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, A. 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 β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Gnatchenko S., Szewczyk A. // “Low Temperature Physics”: III International Conference for Young Scientists, May 14-18, 2012: book of abstract- Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 101.
 13. **Yu. Savina** Low-temperature properties of 1D spin system β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Szewczyk A. // «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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **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. Магнітні властивості квазіоднорозмірного магнетика β -TeVO₄ в рамках J_1 - J_2 моделі/ **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, 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. **Yu.O. Savina** Quasi – 1D frustrated spin- $\frac{1}{2}$ magnet β -TeVO₄ / **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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. ОДНОВИМІРНІ ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКІ $S=1/2$ МАГНЕТИКИ	
(ОГЛЯД).....	28
1.1. Однорідний ланцюжок спінів.....	30
1.2. Неоднорідний ланцюжок спінів з модуляцією обміну.....	35
1.3. Неоднорідний ланцюжок спінів з АФМ/ФМ взаємодією.....	41
1.4. Однорідний ланцюжок з конкуруючими обмінними взаємодіями. J_1 - J_2 модель.....	44
1.5. Міжланцюжкова взаємодія у квазіодновимірних системах.....	49
1.6. Магнітна фазова діаграма квазіодновимірної спінової системи.....	51
1.7. Магнітні властивості α - TeVO_4	58
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1. Методи експериментальних досліджень магнітних властивостей речовини.....	60
2.1.1 Метод СКВІД-магнітометрії. СКВІД магнітометр MPMS-5XL (Quantum Design).....	60
2.2.1. Вимірювання намагніченості в імпульсних магнітних полях.....	65
2.3. Дослідження теплових властивостей речовини на приладі PPMS-9T (Quantum Design).....	67
2.3.1. Метод теплової релаксації.....	67
2.3.2. PPMS- 9T калориметр.....	70
2.4. Дослідження резонансних властивостей матеріалів на ЕПР- спектрометрі EMS Bruker.....	73
2.5. Синтез та кристалічна структура β - TeVO_4	75
РОЗДІЛ 3. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ β-TeVO_4	
3.1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристаллу β - TeVO_4 у слабких магнітних полях.....	78

3.2.	Особливості низькотемпературної поведінки магнітної сприйнятливості монокристалу β -TeVO ₄	83
3.3.	Намагніченість монокристалу β -TeVO ₄ у помірних та сильних магнітних полях.....	85
3.4.	Аналіз магнітної сприйнятливості за допомогою різних одновимірних моделей.....	87
3.4.1	Однорідний ланцюжок спінів $S=1/2$	88
3.4.2	Одновимірна J_1 - J_2 модель.....	92
3.4.3	Оцінка міжланцюжкових взаємодій.....	96
	Висновки.....	98
	РОЗДІЛ 4. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ β -TeVO ₄	101
4.1.	Температурна залежність питомої теплоємності β -TeVO ₄ в діапазоні 0,1-300 К при $H=0$	101
4.2.	Питома теплоємність однорідного ланцюжка спінів $S=1/2$	103
4.3.	Природа фазових переходів у монокристалі β -TeVO ₄	107
	Висновки.....	110
	РОЗДІЛ 5. РЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ β -TeVO ₄	112
5.1.	Температурна залежність спектрів ЕПР монокристалу β -TeVO ₄	112
5.2.	Кутова залежність спектрів ЕПР.....	114
5.3.	Аналіз резонансних властивостей магнетика β -TeVO ₄	115
	Висновки.....	123
	РОЗДІЛ 6. ФАЗОВА ДІАГРАМА β -TeVO ₄	125
6.1.	Дослідження особливостей низькотемпературних фазових перетворень у монокристалі β -TeVO ₄ в різних магнітних полях.....	125
6.1.1.	Низькотемпературна магнітна сприйнятливість.....	126
6.1.2.	Питома теплоємність при низьких температурах.....	127
6.1.3.	Намагніченість β -TeVO ₄ у температурному діапазоні нижче 5 К.....	130
6.2.	Фазова діаграма монокристалу β -TeVO ₄	132

6.3. Анізотропія магнітних властивостей квазіодновимірного фрустрованого антиферомагнетика β -TeVO ₄	137
Висновки.....	143
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	162
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

1D, 2D, 3D	Одновимірний, двовимірний, тривимірний
Квазі-1D	Квазіодновимірний
ЕПР	Електронний парамагнітний резонанс
СКВІД	Superconducting Quantum Interference Device
PPMS	Physical Properties Measurement System
АФМ	Антиферромагнітний
ФМ	Ферромагнітний
NN	Сусідні магнітні центри
NNN	Наступні за найближчими сусідні магнітні центри

ВСТУП

Актуальність теми. Експериментальні та теоретичні дослідження низьковимірних магнетиків – один із найбільш актуальних напрямків сучасної фізики. Низьковимірний магнетизм вивчає як одновимірні (лінійні та зигзагоподібні спінові ланцюжки, спінові драбини), так і двовимірні системи (квадратні спінові ґратки, сотові структури). Одновимірні спінові ланцюжки є цікавими квантовими об'єктами з декількох причин. З одного боку, експериментальні результати досліджень описуються відносно простими гамільтоніанами. Стандартними прикладами є моделі Гейзенберга та Ізінга, що розглядають ізотропну та анізотропну обмінну взаємодію між сусідніми спінами. Порівняння теорії і експерименту є особливо цінним, оскільки цілий ряд фізичних властивостей може бути пояснено, використовуючи лише один параметр – обмінну взаємодію. З іншого боку, незважаючи на їх простоту, моделі квантових спінових ланцюжків призвели до появи ряду несподіваних і нетривіальних передбачень. Наприклад, відсутність щілини в спектрі магнітних збуджень для антиферромагнітного ланцюжка півцілих спінів [1-2], згідно з гіпотезою Холдейна наявність щілини для одновимірних антиферромагнетиків з цілим спіном [3-5], врахування магнітоеластичного зв'язку і поява спін-пайерлсовського перетворення в антиферромагнітних ланцюжках [6], утворення різноманітних спін-модульованих станів в магнітовпорядкованій фазі одновимірних магнетиків з конкуренцією (фрустрацією) обмінних взаємодій [7]. На теперішній час існує велика кількість теоретичних моделей, потужних аналітичних і чисельних методів, що дають велику перевагу в розумінні природи одновимірних квантових об'єктів.

Одновимірні квантові магнетики відрізняються від тривимірних спінових систем специфічними температурними залежностями магнітних властивостей і характеризуються досить низькими температурами магнітного впорядкування. Можливість встановлення далекого порядку спінів в низьковимірних магнетиках значно обмежена через сильні квантові флуктуації магнітного параметру порядку.

Магнітне впорядкування сполук, що містять спінові ланцюжки, виникає головним чином завдяки анізотропії обміну та / або слабким міжланцюжковим взаємодіям [8, 9].

Існуючий прогрес в розумінні фізичних процесів, що відбуваються в низьковимірних системах, значним чином обумовлений можливістю отримання новітніх високоякісних монокристалів метало-оксидних сполук. Дослідження хімічно стійких квазіодновимірних матеріалів дозволяє проводити більш детальне та точне вивчення фізичних властивостей різноманітними експериментальними методами. Пошук нових монокристалів, в яких спостерігаються екзотичні властивості низьковимірного магнетизму, є актуальним і активно продовжується в теперішній час.

Найбільш відомими низьковимірними магнітними матеріалами, в яких реалізуються відповідні явища, є клас оксидів перехідних металів (ванадати, купрати та інші). Інтерес до ванадатів базується на великій різноманітності 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 систем із різноманітними основними станами та топологією магнітних взаємодій – антиферромагнітної, ферромагнітної, антисиметричної взаємодії Дзялошинського-Морія, та навіть конкуренцією взаємодій між найближчими та наступними за найближчими магнітними центрами.

Серед широкого класу ванадатів найбільш цікавими для дослідників виступають сполуки, що містять іон V^{4+} . Основний терм іона V^{4+} (конфігурація $3d^1$) є ${}^2D_{3/2}$, а його магнітний момент відповідає спіну $S = 1/2$ з замороженим орбітальним моментом $L=2$. Особливості основного стану дозволяють розглядати V^{4+} як майже ідеальний приклад високо симетричного іону при вивченні сильнокорельованих електронних систем з незвичайними структурними, зарядовими і магнітними властивостями. Оксиди ванадію демонструють різноманітні квантові явища, такі як: утворення спінової щілини для сполук типу спінова драбина CaV_2O_5 [10, 11] та NaV_2O_5 [12], відсутність щілини в спектрі

магнітних збуджень для антиферромагнітних ланцюжків в LiV_2O_5 [13], ізольовані антиферромагнітні димери в CsV_2O_5 [13]. Особливої уваги заслуговує одновимірний антиферромагнетик $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$, в якому спостерігається фазовий перехід спін-пайерлсовського типу з утворенням спінової щілини, завдяки зарядовому впорядкуванню [8, 14-18].

Низьковимірні фрустровані магнетики вирізняються тим, що в них присутні одночасно декілька обмінних взаємодій, які конкурують між собою. Як наслідок, основний стан таких систем може не відповідати звичайним уявленням про магнітний порядок феро-, фері- або антиферромагнітного типу, а містити складні модульовані магнітні структури з періодом, що не є співвимірним з періодом кристалічної ґратки і/або з порушеною симетрією. В низьковимірних фрустрованих магнетиках квантові флуктуації можуть приводити до повного знищення далекого магнітного порядку і/або виникнення різноманітних станів (фаз) з екзотичними властивостями. Так, наприклад, в NaCu_2O_2 спостерігається перехід в впорядкований неспіввимірний магнітний спіральний стан нижче 12 К [19]. Зовнішнє магнітне поле може відігравати важливу роль в формуванні основного стану систем з конкуруючими взаємодіями, що дозволяє керувати фазовими переходами між різними типами квантових спін-модульованих станів.

Актуальність теми досліджень обумовлена вагомою практичною значимістю вивчення низьковимірних магнетиків для розробки сучасних матеріалів та устроїв спінтроники, сенсорної техніки, наноелектроніки, а також важливістю отриманої інформації про низьковимірні спінові системи, що значно доповнює і розширює існуючі знання фізики магнітних явищ.

Таким чином, описане вище коло важливих питань, явищ і особливостей поведінки квазіодновимірних систем, у сукупності визначає **актуальність** даної дисертаційної роботи. Представлена дисертація присвячена всебічному дослідженню високоякісного монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$, який є яскравим представником квазіодновимірної спінової $S = 1/2$ системи. Вивчення температурних і польових залежностей магнітних, теплових та резонансних властивостей $\beta\text{-TeVO}_4$ дозволило дослідити вплив фрустрації/конкуренції

обмінних взаємодій в одновимірній системи, відтворити топологію або ефективну модель обмінних зв'язків, з'ясувати особливості існуючих магнітних станів та побудувати $H-T$ фазову діаграму.

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 магнетику $\beta\text{-TeVO}_4$.

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 спінових взаємодій на магнітні, резонансні та теплові властивості квазіодновимірного магнетика $\beta\text{-TeVO}_4$.

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 $\beta\text{-TeVO}_4$.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше 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, на два порядки менший за внутрішньоланцюжкові взаємодії, визначає сполуку $\beta\text{-TeVO}_4$ як квазіодновимірну спінову систему.

2. Вперше встановлено, що ланцюжки іонів ванадію є фрустрованою спіновою 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 спін-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 β -TeVO₄ між різними станами спін-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 β -TeVO₄. Встановлено наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі при $H||b$, яка пов'язана з просторовою анізотропією хіральної фази. Особливості спін-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 β -TeVO₄ 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 магнетик $\beta\text{-TeVO}_4$ 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 спінтроніки.

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 [20-24] та 14 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [25-38].

РОЗДІЛ 1

ОДНОВИМІРНІ ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКІ $S = \frac{1}{2}$ МАГНЕТИКИ (ОГЛЯД)

Магнітні системи, в яких обмінні взаємодії в одному або двох напрямках в кристалі відсутні або нескінченно малі в порівнянні з домінуючою спін-спіною взаємодією, називаються низьковимірними магнетиками. Низьковимірний магнетизм вивчає сполуки з нульвимірною, одновимірною (1D) або двовимірною (2D) спіною системою, що є одним з найбільш цікавих напрямків сучасної фізики магнітних явищ. Інтерес до низьковимірних магнетиків обумовлено унікальною можливістю дослідження нових екзотичних магнітних фаз речовини, визначення основного та збудженого стану системи, вивчення квантових та теплових флуктуацій, тестування різних квантових моделей. У низьковимірних магнетиках, в порівнянні з тривимірними (3D), квантова суть матерії проявляється найбільш яскраво, і стає можливим експериментально спостерігати безліч квантових кооперативних ефектів, серед яких, наприклад, надпровідність, фази хвилі спінової і зарядової щільності, скірміюнові фази, бозе-ейнштейнівська конденсація, спін-рідинний магнітний стан і ін.

Один з класів низьковимірних сполук – 1D системи. Такі спінові 1D системи являють собою лінійні або зигзагоподібні ланцюжки спінів, спінові дробини та ін., в яких обмінна взаємодія J вздовж одного напрямку значно перевищує обмінну взаємодію J' вздовж інших напрямків $J \gg J'$ ($J'/J \ll 1$).

Реалізація магнітного впорядкування в одновимірних системах, на відміну від тривимірних, значно обмежена через сильні флуктуації магнітного параметра порядку [39]. Як відомо, магнітний порядок в чисто 1D і 2D системах з ізотропним обміном відсутній при кінцевих температурах. Згідно з теоремою Мерміна-Вагнера далекий магнітний порядок (феро- або антиферомагнітного типу) в одновимірних і двовимірних системах спінів S , що описуються ізотропною моделлю Гейзенберга, не реалізується при температурах $T \neq 0$ [40]. Реальні низьковимірні сполуки завжди є або квазі-одновимірними, або квазі-

двовимірними речовинами, і мають кінцеву температуру магнітного впорядкування $\{T_C, T_N\} \ll |J|$ (де J – величина обміну в ланцюжку). Ступень одновимірності обумовлено слабкою міжланцюжковою обмінною взаємодією J' та/або анізотропією. Діючі обмінні взаємодії визначають низькотемпературний основний стан і тип магнітного порядку. Найбільш частим випадком є встановлення антиферромагнітного 3D порядку, ферромагнітний порядок зустрічається набагато рідше. Слід зазначити, що при температурах, що трохи перевищують температуру магнітного впорядкування $T > \{T_C, T_N\}$, може існувати широка область температур, де зберігається ближній магнітний порядок [41, 42]. Одновимірні системи, що мають кінцеву температуру магнітного впорядкування, називаються квазіодновимірними (квазі-1D).

Сполуки ванадієвих оксидів, що містять в якості структурного елементу VO_4 (тетраедр або квадратна плакетка), VO_5 (квадратні піраміди), VO_6 (октаедри) утворюють велику різноманітність 1D або квазі-1D спінових систем. Властивості таких об'єктів інтенсивно досліджуються як теоретично, так і експериментально. Добре відомими прикладами низьковимірних систем є: однорідний лінійний АФМ ланцюжок (α' - NaV_2O_5 [9]), неоднорідний АФМ ланцюжок з модуляцією обміну ($(VO)_2P_2O_7$ [43]), ФМ/АФМ ланцюжок (α - $TeVO_4$ [44]), зигзагоподібні ланцюжки спінів (LiV_2O_5 [9, 45], $CdVO_3$ [46]), спінові дробини (CaV_2O_5 [10], β - SrV_6O_{15} [47]) та інші.

Опис фізичних властивостей та явищ в таких системах можливий лише на мові квантової механіки. Експериментальні та теоретичні дослідження показали, що в багатьох магнітних матеріалах магнітна частина гамільтоніану може бути досить точно представлена енергією зв'язку магнітної взаємодії J між двома локалізованими спінами S_i и S_j . Для деяких сильно анізотропних систем енергія зв'язку може бути представлена чисто Ізінговою частиною виду $-JS_i^z S_j^z$ ($J = J_z \gg J_x, J_y$). У більшості випадків використовується ізотропне наближення обмінного зв'язку – модель Гейзенберга $-JS_i \cdot S_j$ ($J = J_z, J_x, J_y$). Між двома граничними випадками існує «проміжна» ситуація з аксіальною симетрією анізотропії обміну і магнітна частина гамільтоніана буде мати наступний вигляд

$-J\{\gamma S_i \cdot S_j + (1-\gamma)S_i^z S_j^z\}$. Для $\gamma = 0$ задача зводиться до моделі Ізінга та $\gamma = 1$ – до моделі Гейзенберга [48].

В даний час розроблено досить велике число теоретичних 1D моделей, що враховують ізотропний або анізотропний характер обмінного зв'язку, неоднорідність обмінної взаємодії, обмін між наступними за найближчими сусідами, що часто призводить до різних основних станів квантової системи. В даному розділі будуть розглянуті в ізотропному наближенні Гейзенберга кілька одновимірних моделей зі спіном $S = 1/2$, такі як: однорідний ланцюжок, неоднорідний ланцюжок з модуляцією обміну і зигзагоподібний ланцюжок з двома конкуруючими обмінами.

1.1. Однорідний ланцюжок спінів

Розглянемо лінійний ланцюжок спінів $S = 1/2$ з обмінною взаємодією J між спінами S_i і S_j (рис.1.1). Гамільтоніан такої системи в моделі Гейзенберга має вигляд [49]:

$$\hat{H}_{1D} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z \quad (1.1)$$

При $J > 0$ вираз (1.1) описує магнітну поведінку однорідного АФМ ланцюжка, тоді як $J < 0$ – випадок ФМ ланцюжка. Важливо відзначити, що при будь-якій кінцевій температурі ізольований нескінченний ланцюжок спінів не впорядковується [50]. Основний стан досягається тільки при $T \rightarrow 0$, причому щілини в енергетичному спектрі магнітних збуджень немає.

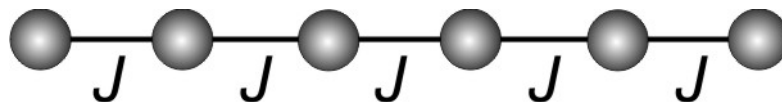


Рис. 1.1. Ланцюжок з однорідною обмінною взаємодією.

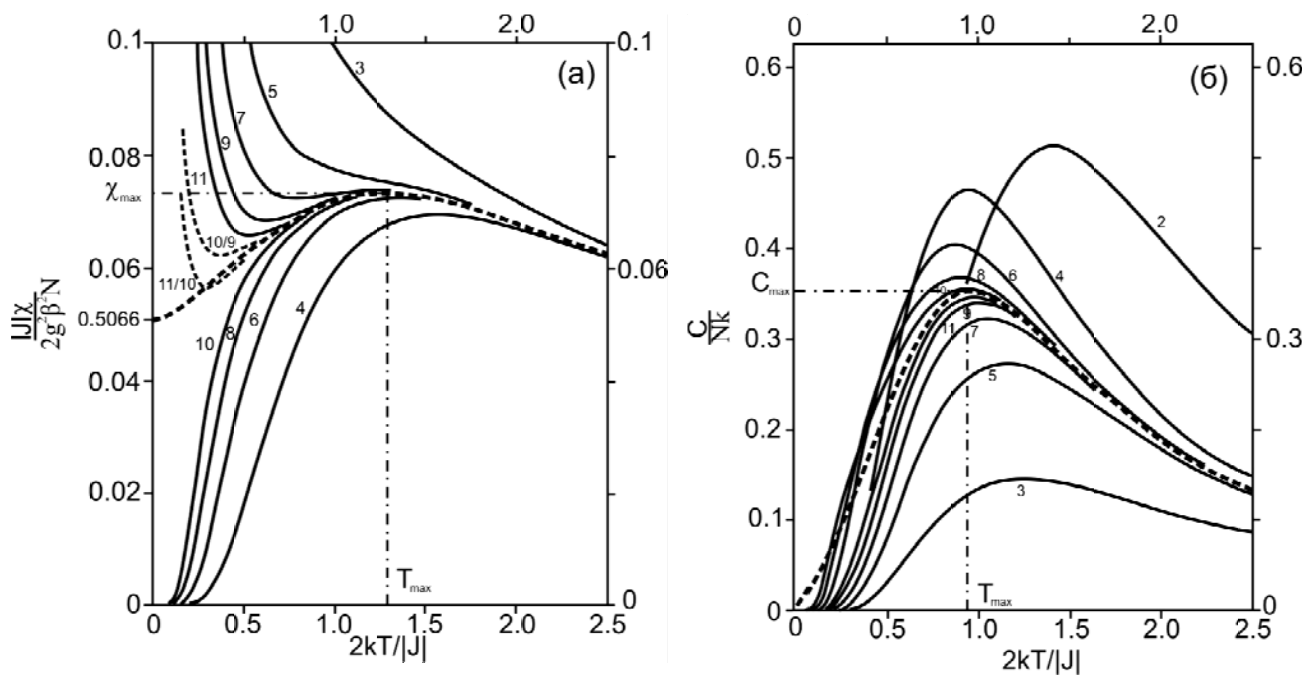


Рис. 1.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості (а) та питомої теплоємності (б) для АФМ кільця з $N=2-11$ спінів $S=1/2$ (суцільні лінії) та теоретична оцінка для нескінченного ланцюжка $N \rightarrow \infty$ (пунктирна лінія) [48]. Приведені графіки взяті з оригінальної статті, де всі розрахунки проведені у запису $2J$ в гамільтоніані (1.1).

У піонерській роботі Боне і Фішера було проведено розрахунок магнітної сприйнятливості та теплоємності замкнутого кільця з N спінів [48] для двох випадків: $J > 0$ (АФМ) та $J < 0$ (ФМ). На рисунку 1.2 (а) показана температурна залежність магнітної сприйнятливості для ізотропного АФМ ланцюжка з $N = 2 - 11$ спінів (суцільні лінії) та для випадку нескінченного ланцюжка для $N \rightarrow \infty$ (пунктирна лінія). Як видно з рисунка, для непарного числа N спінів крива магнітної сприйнятливості монотонно зростає при зниженні температури, а для парного N – наближається до нуля. Таким чином, магнітна сприйнятливість для нескінченного АФМ ланцюжка ($N \rightarrow \infty$) з обмінною взаємодією $2J$ має максимум, величина та температурне положення якого визначається співвідношеннями:

$$\frac{\chi_{\max} |J|}{2g^2 \mu_B^2} \approx 0,07346, \quad \frac{2k_B T_{\max}}{|J|} \approx 1,282. \quad (1.2)$$

Температурна залежність питомої теплоємності $C(T)$ АФМ ланцюжка з $N=2-11$, що показана на рисунку 1.2 (б), також характеризується наявністю максимуму при $N \rightarrow \infty$, амплітуда і температурне положення якого визначається наступними співвідношеннями:

$$\frac{C_{\max}}{N_A k_B} \approx 0,35, \quad \frac{2kT_{\max}}{|J|} \approx 0,962. \quad (1.3)$$

У роботах Джонстона і Клюмпера [51, 52] були отримані температурні залежності магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності антиферомагнітного ланцюжка з точністю краще ніж 10^{-8} в усьому діапазоні температур. Така висока точність модельного розрахунку поки ще не доступна експериментально. На рисунку 1.3 (а) показано розрахунок температурної залежності магнітної сприйнятливості для нескінченного однорідного АФМ $S = 1/2$ ланцюжка з обміном J [53, 54].

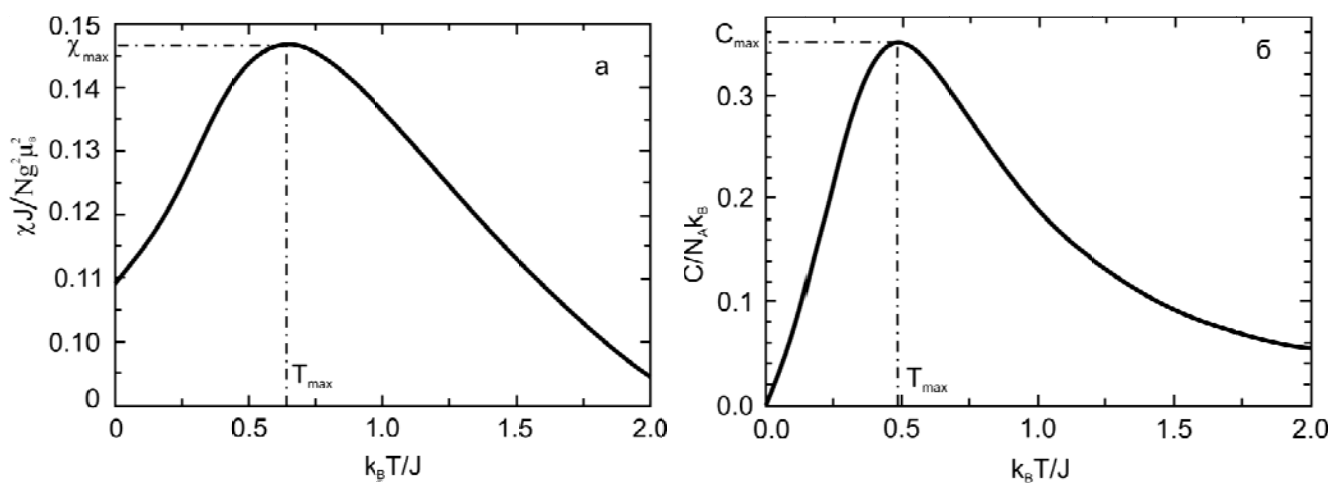


Рис. 1.3. Температурна залежність магнітної сприйнятливості (а) та питомої теплоємності (б) для нескінченного однорідного АФМ ланцюжка спінів $S = 1/2$ з внутрішньоланцюжковою взаємодією J [51].

Пологий максимум на кривій $\chi(T)$ визначається співвідношеннями:

$$\frac{\chi_{\max} |J|}{g^2 \mu_B^2} \approx 0,146926279, \quad \frac{k_B T_{\max}}{|J|} \approx 0,640851. \quad (1.4)$$

Використовуючи вирази (1.2) або (1.4), можна легко показати, що добуток $\chi_{\max} T_{\max}$ не залежить від величини константи обмінної взаємодії J :

$$\chi_{\max} T_{\max} = 0,0941579 \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B}. \quad (1.5)$$

Цей добуток залежить лише від фундаментальних констант та величини g -фактора магнітного центру. Для одного моля спінів $S = 1/2$ з N_A частинок (число Авогадро) отримуємо:

$$\chi_{\max} T_{\max} = 0,0353229 g^2 \frac{cm^3 K}{mol}. \quad (1.6)$$

Така універсальна властивість є хорошим початковим тестом того, чи може бути використана модель однорідного АФМ ланцюжка для конкретної досліджуваної сполуки.

Розрахунок температурної залежності питомої теплоємності $C(T)$ для нескінченного АФМ ланцюжка представлений на рисунку 1.3 (б). Величина та температурне положення максимуму на температурній залежності питомої теплоємності визначається співвідношеннями:

$$\frac{C_{\max}}{Nk_B} \approx 0,3497121235, \quad \frac{k_B T_{\max}}{|J|} \approx 0,48028487. \quad (1.7)$$

Типовими прикладами однорідного антиферромагнітного спінового $S=1/2$ ланцюжка є, наприклад, сполуки $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$. Результати досліджень магнітних і теплових властивостей кристала $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ представлені в роботі [55]. Виявлено наявність двох пов'язаних магнітних підсистем з двома нееквівалентними позиціями міді в кристалічній структурі. Однією з підсистем є ізольовані (або слабо взаємодіючі) АФМ ланцюжки спінів $S=1/2$ (іон Cu^{2+}), другою – є парамагнітна. Аналіз магнітних даних в рамках однорідної АФМ моделі дає наступні константи обмінної взаємодії $J/k_B = 1,45$ К і $J/k_B = 0,8$ К для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$, відповідно [56]. На рисунку 1.4 представлена експериментальна температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, що була отримана в результаті ЯМР досліджень. Суцільною лінією

на рисунку показано розрахунок в рамках моделі однорідного антиферромагнітного ланцюжка спінів $S=1/2$ [57]. Як видно з рисунку, обрана модель досить добре описує особливості магнітної поведінки об'єкта.

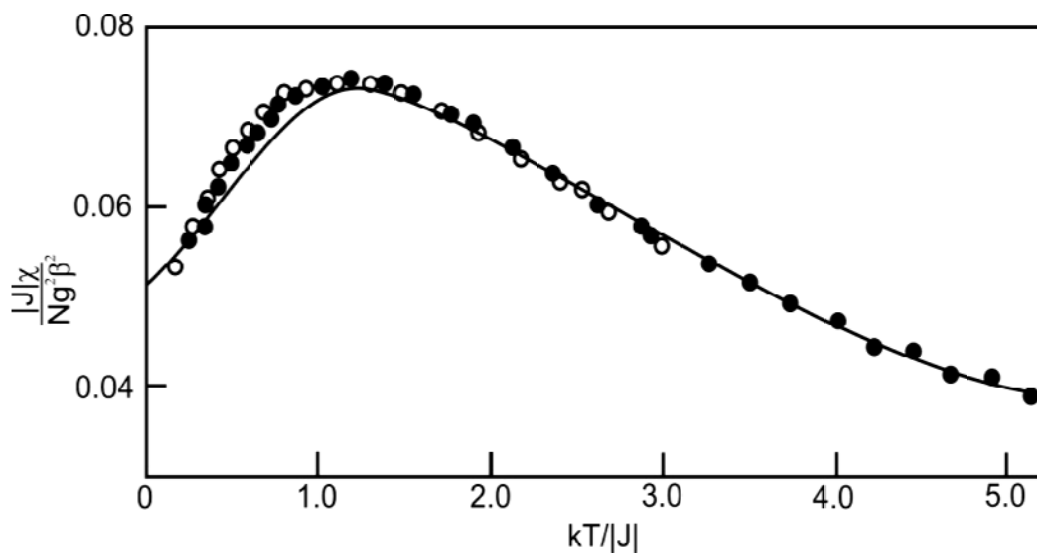


Рис. 1.4. Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, що була отримана в результаті ЯМР досліджень. Суцільною лінією показано розрахунок в рамках моделі однорідного антиферромагнітного ланцюжка спінів $S=1/2$.

Розглянемо основні властивості однорідних ферромагнітних ланцюжків для спіна $S=1/2$. Розрахунок магнітної сприйнятливості ФМ кільця спінів $N=8$ проведено в роботі [48] і показаний для різного значення зовнішнього магнітного поля на малюнку 1.5 (а). Як видно на рисунку, амплітуда і температурне положення максимуму магнітної сприйнятливості сильно залежить від величини прикладеного магнітного поля. Для слабких вимірювальних магнітних полів ($H \rightarrow 0$) температурна залежність магнітної сприйнятливості не має максимуму і розбігається по закону $\sim 1/T^2$ зі зменшенням температури.

Температурні залежності питомої теплоємності для нескінченного ланцюжка $S=1/2$ з різним знаком взаємодії (ФМ або АФМ) в моделях Ізінга і Гейзенберга для порівняння представлені на рисунку 1.5 (б) [48]. Всі три залежності мають максимум, амплітуда і температурне положення якого залежить

від вибору 1D моделі. Максимум для феромагнітного ланцюжка має наступні координати:

$$\frac{C_{\max}}{Nk_B} \approx 0,134, \quad \frac{2k_B T_{\max}}{|J|} \approx 0,70, \quad (1.8)$$

що помітно відрізняється від результату, отриманого для АФМ ланцюжка (див. вираз 1.7). Таким чином, аналіз теплових властивостей може дати однозначну відповідь про знак обмінної взаємодії в ланцюжку.

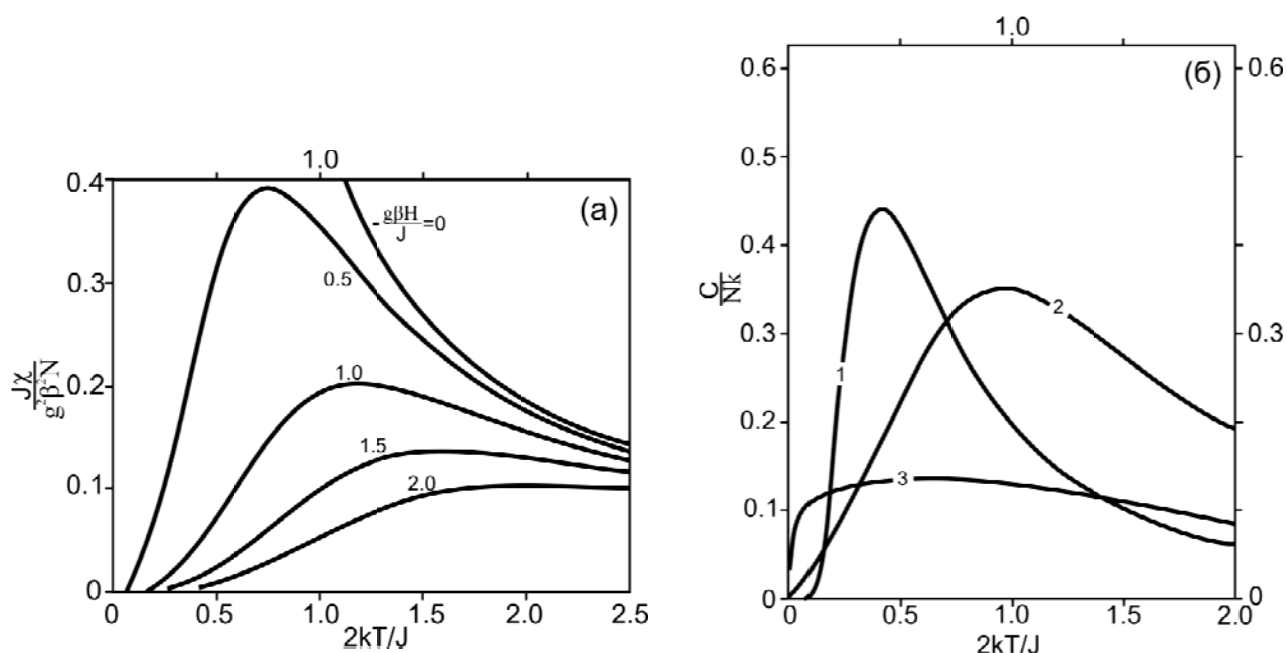


Рис. 1.5. (а) Температурна залежність ФМ кільця $N=8$ спінів в різних магнітних полях. (б) Температурні залежності питомої теплоємності нескінченного ланцюжка $S = 1/2$: 1 – з ФМ/АФМ взаємодією в моделі Ізінга; 2 – з АФМ взаємодією в моделі Гейзенберга; 3 – з ФМ взаємодією в моделі Гейзенберга.

1.2. Неоднорідний ланцюжок спінів з модуляцією обміну

Добре відомо, що однорідний спіновий ланцюжок має безщільний спектр збудження і відкриття щілини може бути пов'язане, наприклад, з неоднорідністю обмінної взаємодії. Найпростішим прикладом неоднорідності (модуляції) обміну є випадок лінійного ланцюжку з взаємодіями різної амплітуди між парами сусідніх

магнітних центрів. Такий неоднорідний ланцюжок спінів $S = \frac{1}{2}$ з величиною обмінів J_1 та $J_2 = \alpha J_1$ між сусідніми магнітними центрами (в літературі використовується термін альтернований ланцюжок) показано на рисунку 1.6. В даній моделі величина обмінної взаємодії залежить від положення іонів.

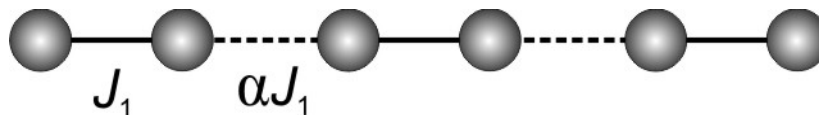


Рис. 1.6. Лінійний ланцюжок з модуляцією обміну α .

Обмінна частина гамільтоніану такої системи має наступний вигляд [51]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i (J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J_2 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}) = \sum_i (J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + \alpha J_1 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}) = \\ &= \sum_i (J(1+\delta) \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J(1-\delta) \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}) = J \sum_i (1+(-1)^i \delta) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

де амплітуди обмінів пов'язані наступними співвідношеннями:

$$J_1 = J(1+\delta) = \frac{2J}{1+\delta}, \quad \alpha = \frac{J_2}{J_1} = \frac{1-\delta}{1+\delta}, \quad J_2 = J(1-\delta) \quad (1.10)$$

$$\delta = \frac{J_1}{J} - 1 = \frac{J_1 - J_2}{2J} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad J = \frac{J_1 + J_2}{2} = J_1 \frac{1+\alpha}{2},$$

з антиферромагнітними взаємодіями $J_1, J_2 \geq 0$, $0 \leq \{\alpha, \delta\} \leq 1$. При $\alpha = 0$ лінійний ланцюжок перетворюється в систему не взаємодіючих АФМ димерів з немагнітним синглетним основним станом. При $\alpha = 1$ реалізується однорідний АФМ ланцюжок з бесщільним спектром.

Лінійний АФМ ланцюжок зі спіном $S = \frac{1}{2}$ було детально вивчено як теоретично, так і експериментально [58-61]. Магнітні властивості ланцюжка з альтернованим обміном суттєво відрізняються від властивостей однорідного ланцюжка. Вперше властивості альтернованого ланцюжка були досліджені Булаєвським в 1963 році [62] в наближенні Хартрі-Фока. Було показано, що на відміну від однорідного ланцюжка основний стан альтернованого є синглетним та відокремлений від збуджених станів щільною

$$\Delta/J \sim \delta. \quad (1.11)$$

У роботі [51] Джонстон і др. визначили величину щілини альтернованого ланцюжка з точністю до 1% для $0 \leq \alpha \leq 0,9$

$$\Delta^*(\alpha) = \frac{\Delta(\alpha)}{J_1} = (1-\alpha)^{3/4}(1+\alpha)^{1/4}, \Delta^*(\delta) = \frac{\Delta(\delta)}{J} = 2\delta^{3/4}. \quad (1.12)$$

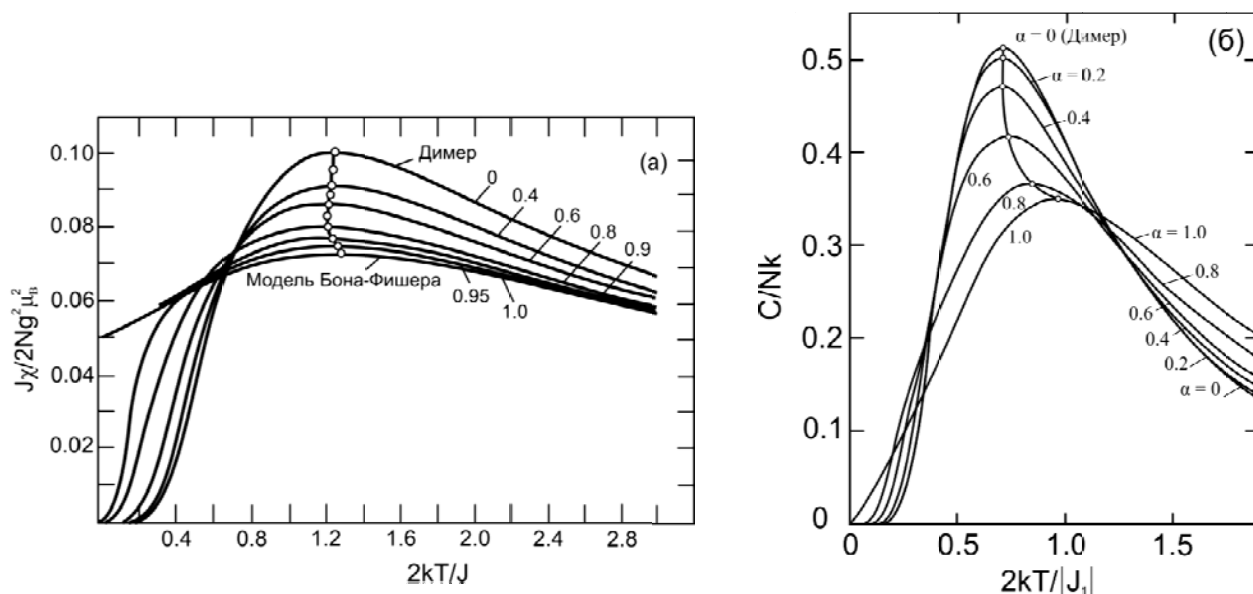


Рис. 1.7. Розрахунок магнітної сприйнятливості (а) та питомої теплоємності (б) для АФМ ланцюжка з різним ступенем чергування $\alpha = J_2/J_1$.

Чисельні розрахунки магнітної сприйнятливості і питомої теплоємності для альтернованих ланцюжків з $S=1/2$ виконані в роботах [59, 63] і результати наведені на рисунку 1.7. Криві магнітної сприйнятливості експоненціально спадають при зниженні температури до нуля для всіх $\alpha < 1$, тільки для випадку $\alpha = 1$ (ланцюжок з однорідним обміном) магнітна сприйнятливість має скінченне значення при нульовій температурі [64]. Для будь-яких значень параметра α на кривих $\chi(T)$ і $C(T)$ спостерігається широкий максимум. Положення максимуму на залежності $\chi(T)$ майже не залежить від α , а положення максимуму на залежності $C(T)$ залежить від α і слабо залежить від J . При $T \rightarrow 0$ поведінка $\chi(T)$ і $C(T)$ описується експоненціальним спадом, що говорить про наявність щілини в спектрі магнітних збуджень альтернованого ланцюжка.

На рисунку 1.8 показані криві польової залежності намагніченості при нульовій температурі для АФМ ланцюжка з різним ступенем чергування. Як видно з рисунка, для $0 < \alpha < 1$ існує два критичні поля H_{C1} і H_{C2} , які визначаються як поле при якому намагніченість стає відмінною від нуля і поле насичення, відповідно. Перше критичне поле H_{C1} визначає величину енергетичної щільності між синглетним основним станом і нижнім триплетним збудженим станом.

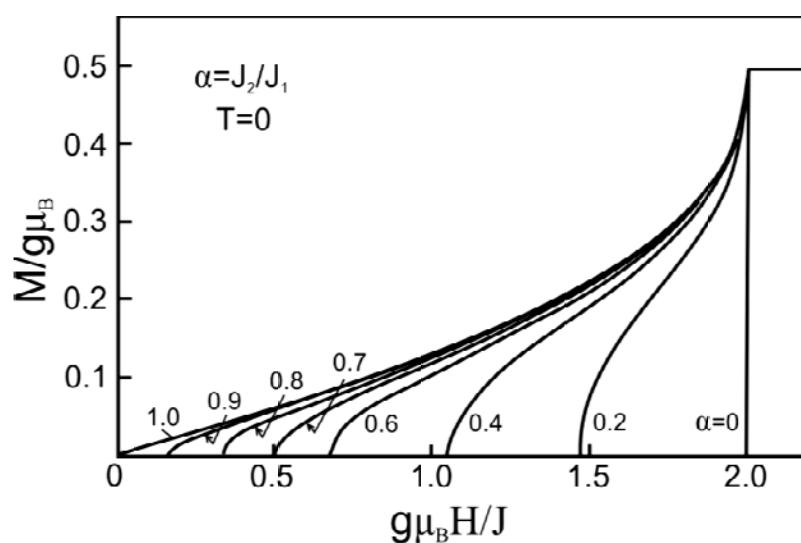


Рис. 1.8. Розрахунок польової залежності намагніченості при $T=0$ К для АФМ ланцюжка з різним ступенем чергування $\alpha=J_2/J_1$. Магнітне поле нормовано на параметр $J=(J_1+J_2)/2$

Прикладом сполуки, в якій реалізується лінійний ланцюжок спінів $S=1/2$ з альтернованим обміном, є сполука $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На рисунку 1.9 представлена температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристалу $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що виміряна в слабкому магнітному полі, що спрямовано перпендикулярно і паралельно вісі b [63]. Слід зазначити, що магнітна сприйнятливість кристала в базисній площини $H \perp b$ ізотропна. Суцільною лінією показана розрахункова крива в рамках моделі для АФМ ланцюжка з обміном $J_1/k = 2,58$ К і параметром чергування $\alpha = 0,27$.

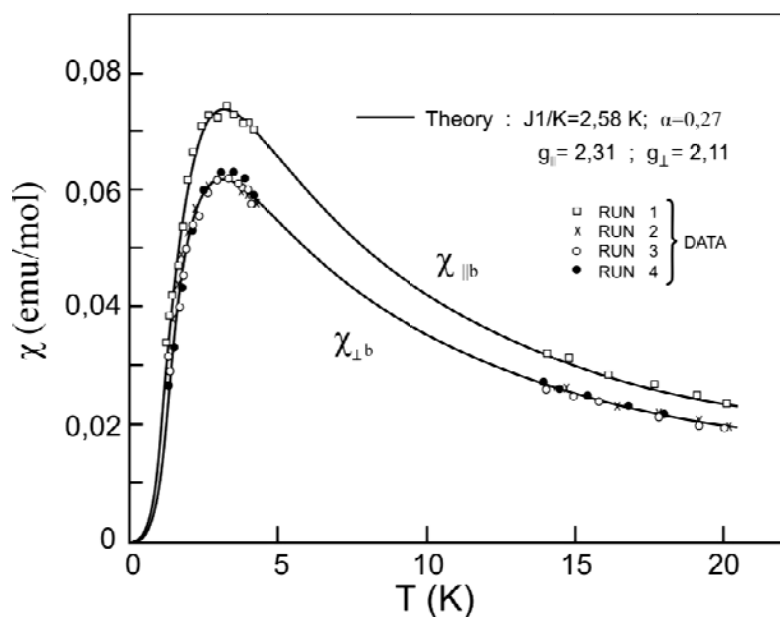


Рис. 1.9. Температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристалу $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, виміряна в слабкому магнітному полі, що спрямовано паралельно та перпендикулярно вісі b . Суцільною лінією показано результат опису магнітних властивостей в рамках моделі для АФМ ланцюжка з обміном $J_1/k = 2,58 \text{ K}$ та $\alpha = 0,27$.

Іншим цікавим прикладом АФМ ланцюжка з альтернованим обміном виступає добре відома сполука $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Кристалічна структура $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ відноситься до трохи zdeформованої орторомбічної системі з просторовою групою $P2_1$ [65]. Параметри кристалічної решітки при кімнатній температурі: $a = 7,73 \text{ \AA}$, $b = 16,59 \text{ \AA}$, $c = 9,58 \text{ \AA}$ и $\beta = 89,98^\circ$. Вважалося, що дана сполука являє собою спінову драбину, яка складається з іонів V^{4+} ($S = 1/2$), розташованих в zdeформованих октаедрах [66].

Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалу $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, що виміряна в магнітному полі $6,3 \text{ кЕ}$ в температурному інтервалі від 4 К до 350 К , представлена на рисунку 1.10 (а) [67]. Залежність $\chi(T)$ характеризується широким максимумом при $T = 79,6 \text{ К}$. Виявилось, що використовуючи модель спінової драбини неможливо задовільно описати магнітні властивості даної сполуки. Згідно з більш пізніми результатами монокристал $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ слід розглядати як сполуку, в якій існує два

альтернованих спінових ланцюжки з різною амплітудою АФМ взаємодій і приблизно однаковим ступенем альтернації [68].

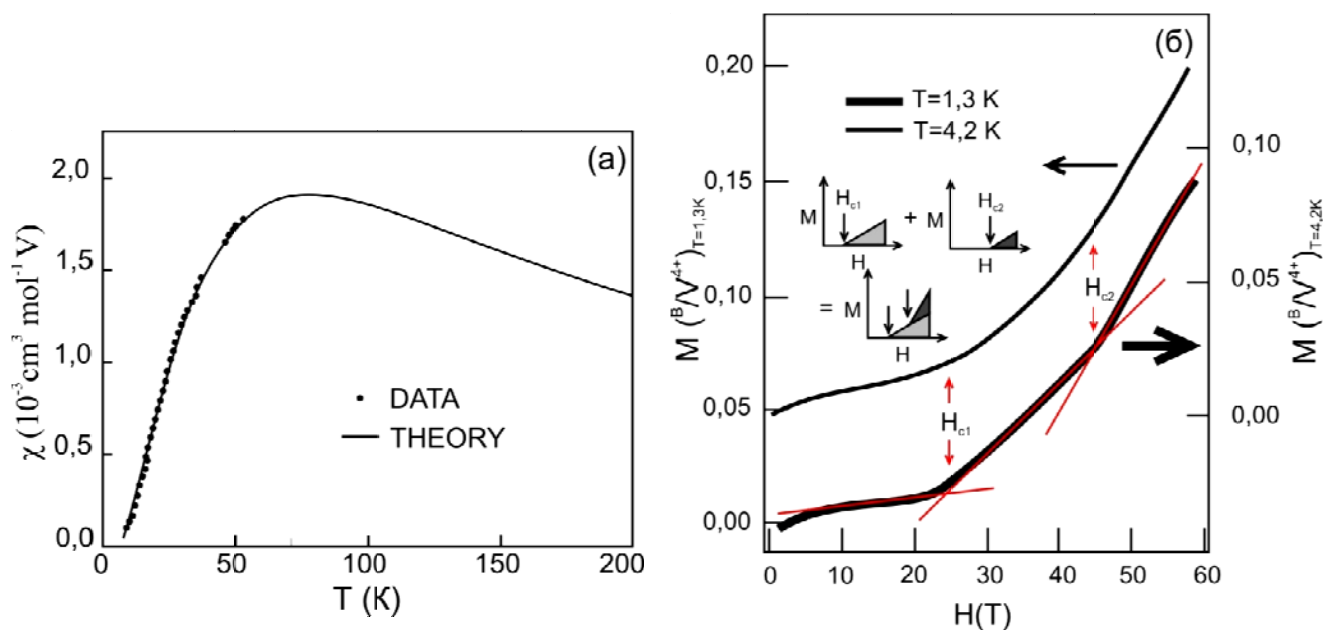


Рис. 1.10. (а) Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $(VO)_2P_2O_7$, що виміряна в магнітному полі 6,3 кЕ в температурному діапазоні від 4 К до 350 К. Суцільна лінія – розрахункова крива в моделі для альтернованого антиферромагнітного ланцюжка $S = 1/2$. (б) Польові залежності намагніченості $(VO)_2P_2O_7$.

Польова залежність намагніченості $(VO)_2P_2O_7$ свідчить про наявність двох щілин у спектрі магнітних збуджень при низьких температурах (рис. 1.10 (б)). Як видно на рисунку, нахил кривої намагніченості змінюється при $H = 25$ Т та 45 Т, що вказує на існування двох незалежних систем з різною спінової щільною, як схематично показано на вставці малюнка 1.10 (б).

	Δ (К)	J_1 (К)	J_2 (К)	$\alpha = J_2/J_1$
Ланцюжок А	68	136	92	0,67
Ланцюжок В	35	124	103	0,83

Табл. 1.1. Магнітні параметри $(VO)_2P_2O_7$.

В експериментах з непружного розсіювання нейтронів [68] також були виявлені дві спінові щілини $\Delta = 35$ К і $\Delta = 68$ К. У роботі Kikuchi J. та ін. були проведені розрахунки констант обмінної взаємодії J_1 , J_2 в АФМ ланцюжках А і В та параметру чергування α (табл.1.1).

1.3. Неоднорідний ланцюжок спінів з АФМ/ФМ взаємодією

Розглянемо лінійний ланцюжок спінів $S=1/2$, в якому АФМ і ФМ взаємодія чергується між сусідніми магнітними центрами [69]. Така ситуація є окремим випадком неоднорідного ланцюжка спінів. В такому ланцюжку модулюється не тільки величина обмінів J_1 та J_2 , а й їх знак. Обмінну частину гамільтоніана такого ланцюжка можна записати як

$$\hat{H} = \sum_i (J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J_2 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}), \quad (1.12)$$

де $J_1 > 0$ відповідає АФМ взаємодії, а $J_2 < 0$ – ФМ взаємодії в ланцюжку. Якщо $J_2 = 0$ маємо випадок невзаємодіючих АФМ димерів з обміном J_1 . При $J_2 \neq 0$ включається ФМ зв'язок між димерами і магнітні властивості такої системи починають сильно залежати від відношення $\alpha = |J_2|/J_1$. На рисунку 1.11 (а) представлена температурна залежність нормованої магнітної сприйнятливості $\chi_r = \chi_M |J_1| / [N_A g^2 \mu_B^2 / 4]$ як функції нормованої температури $T_r = k_B T / |J_1|$ для АФМ/ФМ ланцюжка з $N=6$ (пунктирна лінія) і $N=7$ (суцільна лінія) спінів для різних значень параметру α . Як видно з рисунка 1.11 (а), при зниженні температури завжди спостерігається зменшення величини магнітної сприйнятливості $\chi_r(T)$. Для $\alpha=0$ або системи невзаємодіючих АФМ димерів така поведінка пов'язана з відкриттям щілини та наближенням системи до основного немагнітного стану $S=0$. При збільшенні α амплітуда максимуму $\chi_r(T)$ зростає, а його температурне положення трохи зміщується у бік низьких температур.

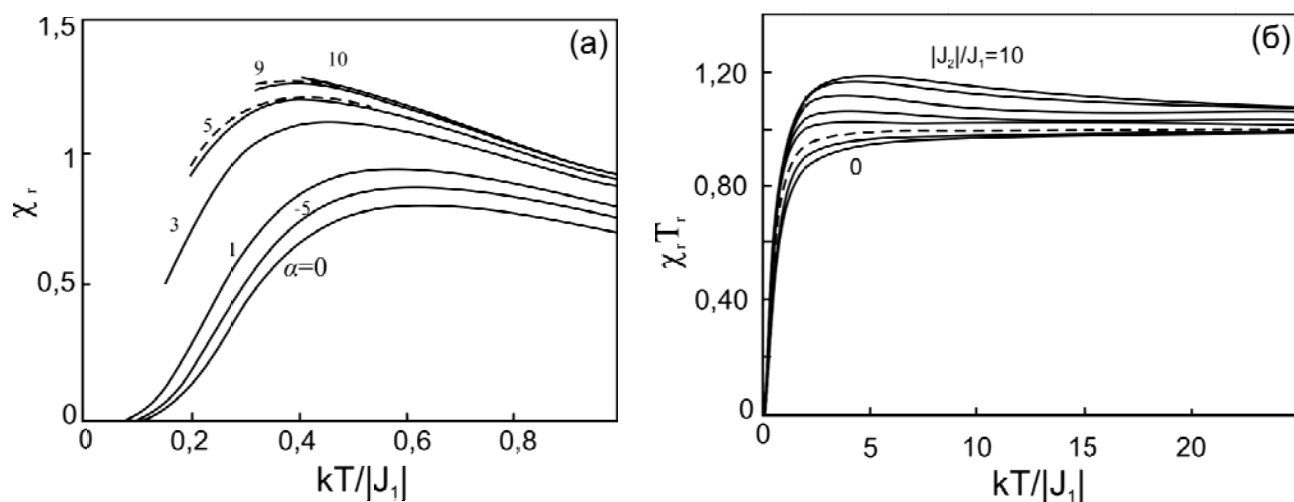


Рис. 1.11. (а) Температурна залежність нормованої магнітної сприйнятливості $\chi_T(T)$ для кільця $N=6$ (пунктирна лінія) і $N=7$ (суцільна лінія) спінів при різних значеннях параметра $\alpha=|J_2|/|J_1|$. (б) Температурна залежність добутку $\chi_T \cdot T_T$ для $N=7$ при різних значеннях параметра $\alpha=|J_2|/|J_1|$. Пунктирна лінія відповідає $\alpha=1$. Вище та нижче цієї кривої суцільними лініями представлені залежності для $\alpha > 1$ (2, 3, 5, 8, 10) та $\alpha < 1$ (0, 0,5). [69]

Більш зручним для демонстрації впливу величини ФМ обміну J_2 або параметра α на магнітні властивості АФМ/ФМ ланцюжка є графік добутку $\chi_T \cdot T_T$, представлений на рисунку 1.11 (б). Таке представлення магнітних даних виявляється особливо інформативно, коли феромагнітний обмін J_2 стає домінуючим ($\alpha > 1$) в ланцюжку. В цьому випадку добуток $\chi_T \cdot T_T$ безперервно зростає при зниженні температури, що говорить про наявність ФМ спін-спінових кореляцій. При зміні знака спін-спінових кореляцій спостерігається широкий максимум, який є характерною особливістю АФМ/ФМ ланцюжка з домінуючою феромагнітною взаємодією.

При подальшому зниженні температури величина $\chi_T \cdot T_T$ різко зменшується і прямує до нуля, що узгоджується з основним немагнітним станом $S = 0$ ланцюжка в цілому. Коли антиферомагнітний обмін стає домінуючим ($\alpha < 1$) в АФМ/ФМ ланцюжку, спостерігається типова поведінка системи АФМ слабкозв'язаних димерів. У цьому випадку вплив феромагнітного обміну J_2 зводиться до невеликого збільшення амплітуди сприйнятливості без значної трансформації

форми температурної залежності $\chi_T(T)$. При $0 \leq \alpha < 1$ визначення величини феромагнітного обміну, виходячи тільки з магнітних даних, є нетривіальним завданням [69].

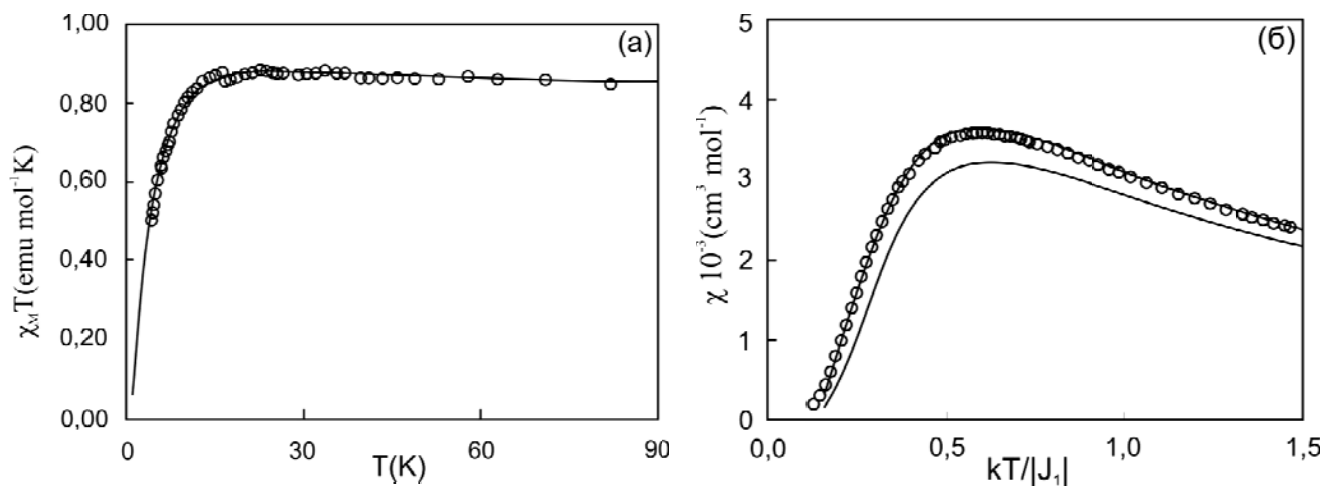


Рис. 1.12. (а) Температурна залежність $\chi_M \cdot T$ сполуки $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$. Суцільна лінія показує розрахунок АФМ/ФМ ланцюжка з домінуючою ФМ взаємодією ($J_1/k=7,5\text{K}$, $\alpha=3$); (б) Магнітна поведінка сполуки $[\text{Cu}(\text{bрум})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Суцільною лінією показано розрахунок АФМ/ФМ ланцюжка з домінуючою АФМ взаємодією ($J_1/k=200\text{K}$, $\alpha=0,75$)

Типовими прикладами АФМ/ФМ ланцюжків є наступні сполуки $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ і $[\text{Cu}(\text{bрум})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рисунку 1.12 показана температурна залежність добутку $\chi_M \cdot T$ кристала $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ (а) та магнітна сприйнятливість $[\text{Cu}(\text{bрум})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б). При опису експериментальних даних було показано, що сполука $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ уявляє собою АФМ/ФМ ланцюжок з домінуючою ФМ взаємодією $J_1/k=7,5\text{K}$ та $\alpha=3$; тоді як $[\text{Cu}(\text{bрум})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – АФМ/ФМ ланцюжок з домінуючою АФМ взаємодією $J_1/k=200\text{K}$ и $\alpha=0,75$.

1.4. Однорідний ланцюжок з конкуруючими обмінними взаємодіями.

J_1 - J_2 модель

Попередні розглянуті 1D моделі розглядали взаємодію в ланцюжку тільки для найближчих сусідніх (NN - nearest-neighbor) магнітних центрів. У ряді сполук з одновимірною магнітною системою крім обміну між найближчими магнітними іонами $J_{NN} = J_1$ необхідно врахувати деякі більш далекодіїні взаємодії. Оскільки обмінна взаємодія є короткодійною і її амплітуда дуже швидко падає з відстанню, а топологія складного ланцюжка з урахуванням взаємодій між магнітними центрами через два і більше сусідів досить екзотична, то в більшості випадків досить ввести лише обмінну взаємодію $J_{NNN} = J_2$ з наступним за найближчим сусідом (NNN – next nearest-neighbor). У літературі така одновимірна модель називається J_1 - J_2 модель, в якій розглядаються дві взаємодії J_1 і J_2 різної амплітуди і знака.

Схематично така 1D система зображена на рисунку 1.13 у вигляді двох повністю еквівалентних варіантів: лінійний спіновий ланцюжок з ненульовою взаємодією J_2 між наступними за найближчими сусідами і зигзагоподібний спіновий ланцюжок, в якому обмінний зв'язок J_2 здійснюється між сусідніми вершинами зигзагу. Наявність двох конкуруючих взаємодій в ланцюжку може призводити до фрустрації і появи нових основних станів.

Гамільтоніан такого спінового ланцюжку з гейзенбергівськими взаємодіями може бути представлений як

$$\hat{H} = J_1 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z . \quad (1.13).$$

Тут перший доданок описує взаємодію між найближчими сусідами, а другий доданок - взаємодію між наступними за найближчими сусідами в ланцюжку. У такому запису $J > 0$ відповідає антиферомагнітній взаємодії (АФМ), $J < 0$ - феромагнітній (ФМ).

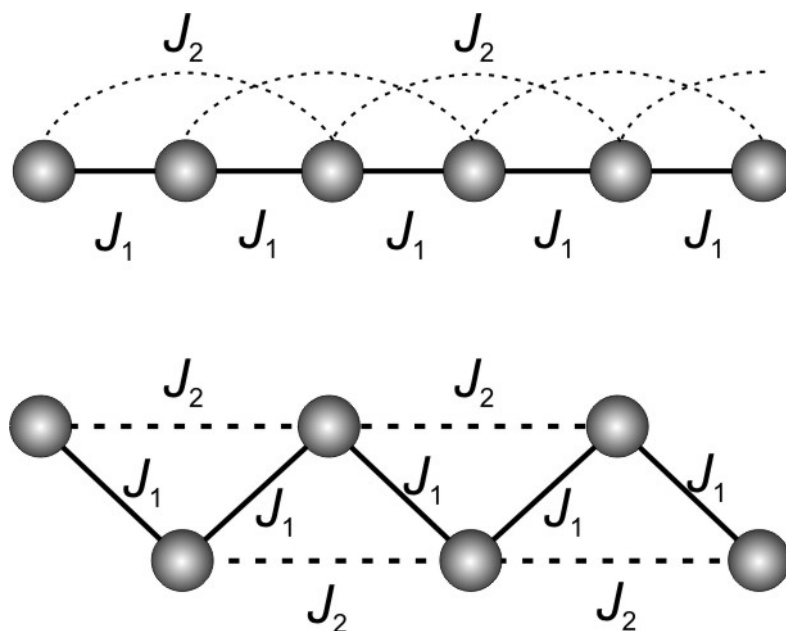


Рис. 1.13. Ланцюжок з конкуруючими обмінними взаємодіями (J_1 - J_2 модель).

Прототипом фрустрованої спінової системи є антиферромагнітна $S=1/2$ J_1 - J_2 гейзенбергівська модель. Ця модель, в подальшому J_1 - J_2 модель, інтенсивно вивчається протягом останніх років в порядку розуміння ефекту конкуренції спінових взаємодій. Ця модель являє собою ускладнену модель однорідного ланцюжка Гейзенберга, в якому сусідні магнітні центри пов'язані обмінною взаємодією J_1 , а J_2 описує взаємодію з наступним за найближчим сусідом. За аналогією з неоднорідною ланцюжком з альтернованим обміном зручно описувати поведінку системи, використовуючи параметр $\alpha = J_{\text{NNN}}/J_{\text{NN}} = J_2/J_1$. Залежно від значення обмінів J_1 і J_2 та їх знаків реалізуються різноманітні основні стани.

В класичному наближенні задачу для ланцюжка з конкуруючими обмінними взаємодіями J_1 і J_2 можна вирішити, використовуючи заміну операторів спіна векторами $\vec{S}_n = \sum_k \vec{S}_k e^{ikn}$ ($\vec{S}_k = \vec{S}_{-k}^*$) і умову нормування

$$NS^2 = \sum_n S_n^2 = \sum_n \sum_{k,k'} \vec{S}_k \vec{S}_{k'} e^{i(k+k')n} = N \sum_{k,k'} \delta_{k,-k'} \vec{S}_k \vec{S}_{k'} = N \sum_k |\vec{S}_k|^2; \quad \sum_k |\vec{S}_k|^2 = S^2. \quad \text{Енергія}$$

основного стану спінової системи в загальному випадку записується як

$$\frac{E}{N} = \sum_k |\vec{S}_k|^2 (J_1 e^{ik} + J_2 e^{2ik}) = (J_1 + J_2) |\vec{S}_0|^2 + 2 \sum_{k>0} (J_1 \cos k + J_2 \cos 2k) |\vec{S}_k|^2.$$

В класичному наближенні для гамільтоніана (1.13) існує два розв'язки:

- 1) $J_1 \sin k + 2J_2 \sin 2k = 0 \Rightarrow k = 0; \pi$ (колінеарний ФМ або АФМ);
- 2) $\frac{J_1}{J_2} + 4 \cos k = 0 \Rightarrow k = \arccos(-\frac{J_1}{4J_2})$ (спінова спіраль).

Перший розв'язок відповідає класичному магнітному порядку: феромагнітному з T_C або колінеарному антиферомагнітному ланцюжку з T_N . Другий розв'язок має $\langle S^z \rangle = 0$ і часто інтерпретується як неспіввимірна магнітна фаза.

В магнітному полі для $J_2/J_1 < -1/4$ спіни впорядковуються у гвинтову магнітну структуру з

$$S_i / |S| = (\sin \phi \cos \theta_i, \sin \phi \sin \theta_i, \cos \phi) \quad (1.14)$$

в класичному наближенні $S = |S| \gg 1$ з кутом повороту (крок повороту спіну)

$$\theta = \theta_{i+1} - \theta_i = \pm \arccos(-J_1 / 4J_2) \quad (1.15)$$

і кутом нахилу

$$\phi = \arccos[4g\mu_B H J_2 / S(J_1 + 4J_2)^2], \quad (1.16)$$

коли $J_2/J_1 < -1/4$.

Квантово-механічний розгляд задачі ланцюжка з найближчими і наступними за найближчими сусідніми взаємодіями демонструє більш багату фазову діаграму (рис. 1.14) [70]. Цілком очевидно, що в області $J_1 < 0$ і $J_2 < 0$ буде спостерігатися стабільний ФМ стан системи, а при $J_1 > 0$ і $J_2 < 0$ – стійкий АФМ стан неелевського типу. В той час як для двох інших квадрантів фазової діаграми ($J_1 > 0$ і $J_2 > 0$; $J_1 < 0$ і $J_2 > 0$) картина видається більш складною завдяки фрустрації та конкуренції взаємодій.

Для позитивних обмінів $J_1 > 0$ і $J_2 > 0$ із збільшенням відношення параметру $\alpha = J_2/J_1$ (амплітуди NNN взаємодії) індукує перехід від безщілинного АФМ стану до спін-щілинного стану димеризованої системи. Перехід від антиферомагнітного до димеризованого стану відбувається при $\alpha_c = 0,241$ [71, 72]. При цьому в енергетичному спектрі з'являється щілина, величина якої досягає максимуму в околі так-званої точки Маджумдара-Гоша $\alpha_{MG} = 0,5$. В цій області ($0,241 < \alpha < 0,5$)

основний стан являє собою набір синглетних пар, утворених найближчими спінами [73]. При подальшому збільшенні NNN обміну ($\alpha > 0,5$) стан системи може бути охарактеризовано як спінова рідина. Слід відмітити, що для $J_2 \ll J_1$ щілина Δ для стану спінової рідини експоненціально мала: $\Delta \sim \exp(-\text{const} \times J_2/J_1)$ [73].

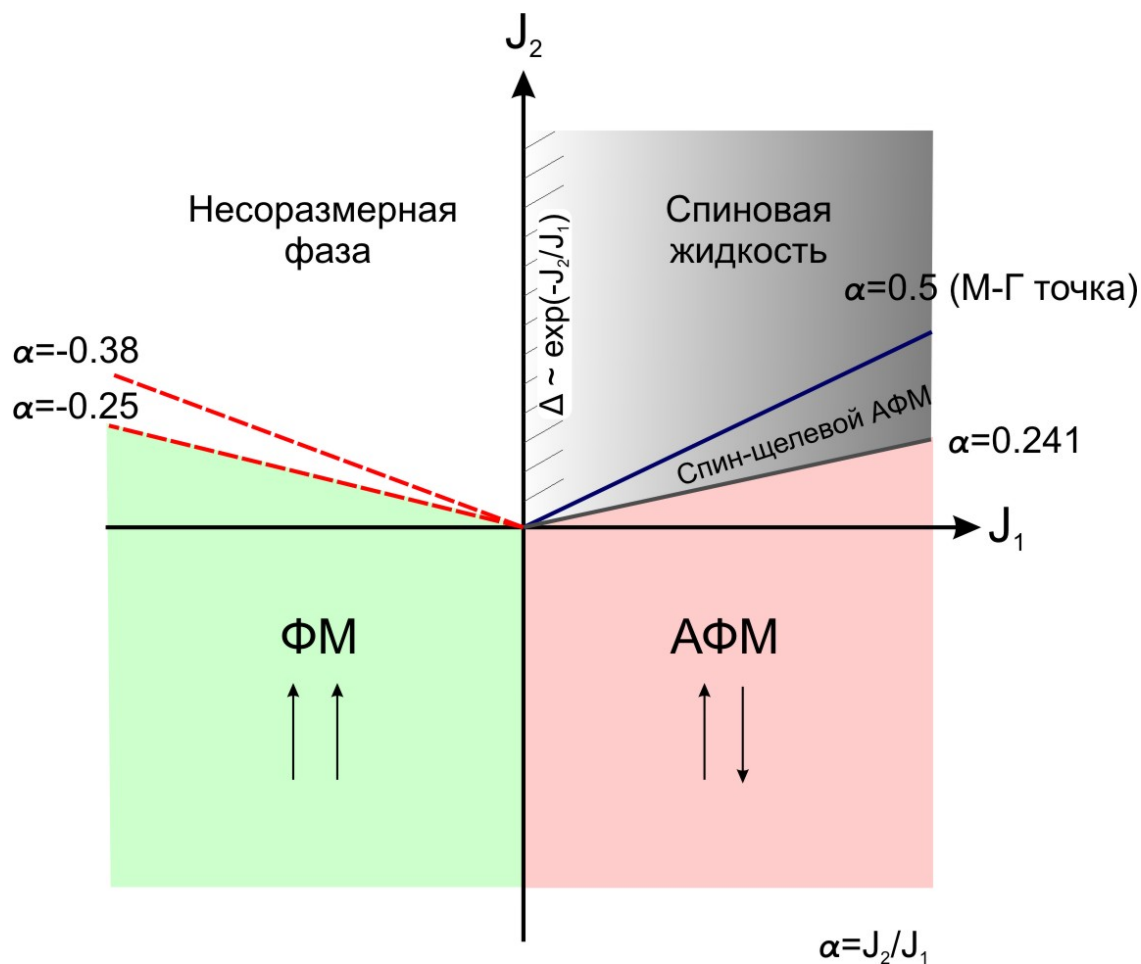


Рисунок 1.14. *Можливі стани для одновимірної J_1 - J_2 моделі.* [70].

Для взаємодій різного знаку $J_1 < 0$ и $J_2 > 0$ в ряді робіт, зокрема [74], підтверджено ферромагнітний основний стан для $J_2 < 0$ та $\alpha > -1/4$. Для $\alpha \leq -1/4$ основний стан представляє собою неспіввимірну спіральну структуру с кутом повороту θ , що визначається як [75]: $\cos \theta = -J_1/4J_2 = -1/4\alpha$. Висловлювалось припущення, що при зниженні α до $-0,38$ також відбувається фазовий перехід при досягненні магнітного поля $H_C(\alpha)$, що проявляється в перетворенні неспіввимірної гелікоїди в співвимірну, при цьому повинен спостерігатися

стрибок намагніченості [76-78]. Слід відзначити, що неспіввимірна фаза виявляється нестійкою і в ній можуть спостерігатися фазові переходи між кількома екзотичними квантовими станами.

Яскравим прикладом одновимірного ланцюжка з конкуруючими взаємодіями є монокристал $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$. Дана сполука кристалізується у орторомбічній сингонії з просторовою групою C_{22h} і параметрами решітки: $a=9,385 \text{ \AA}$, $b=5,895 \text{ \AA}$, $c=5,863 \text{ \AA}$ [79]. Структура містить ланцюжки іонів Cu^{2+} , що паралельні вісі c , в планарному оточенні чотирьох киснев (рис. 1.15 (а)). Окремі іони Li^+ і октаедри ZrO_6 приводять до магнітного розділенні ланцюжків одне від одного.

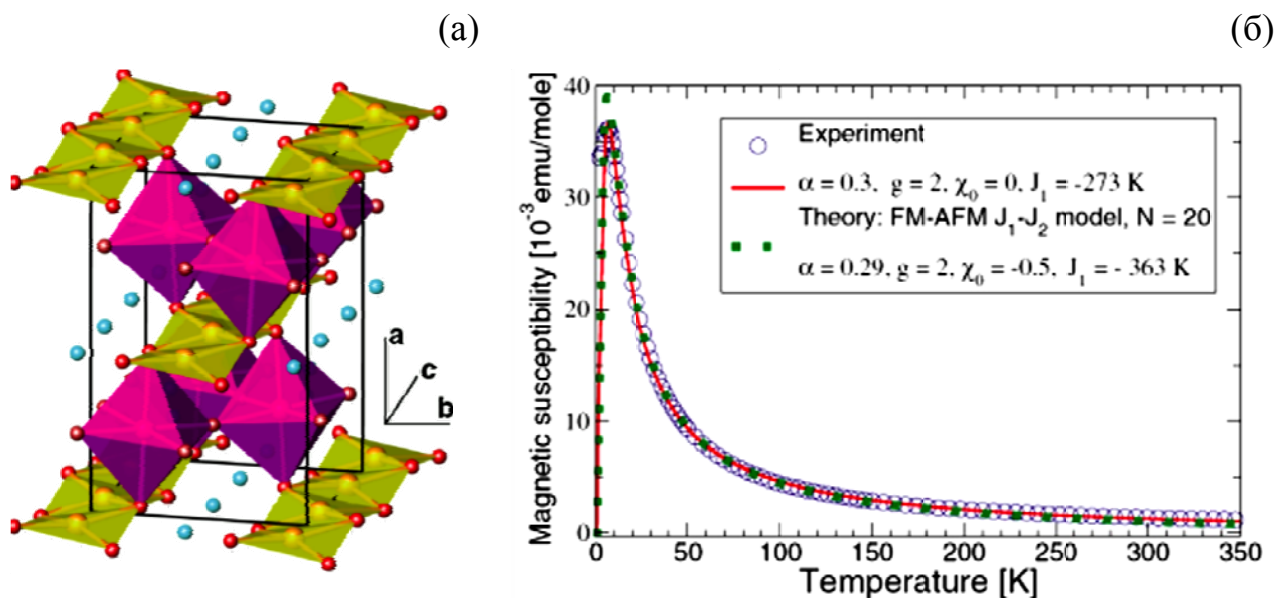


Рис. 1.15. (а) Кристалічна структура $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$. Ланцюжки CuO_4 , з'єднані ребрами, направлені уздовж кристалографічної вісі c . [79]. (б) Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$, виміряної у магнітному полі $H = 0,1 \text{ T}$. Суцільною лінією показано розрахунок в рамках J_1 - J_2 моделі з $\alpha = -0,3$ [80].

Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ в магнітному полі $H = 0,1 \text{ T}$ представлена на рисунку 1.15 (б). Крива $\chi(T)$ має максимум при $T = 12 \text{ K}$. Опис оберненої сприйнятливості законом Кюрі-Вейсу дає ФМ температуру Кюрі-Вейса $\Theta_{\text{CW}} = -24 \text{ K}$. Магнітні властивості даної сполуки

були описані в J_1 - J_2 моделі, що враховує ФМ взаємодію $J_1/k_B = -273$ К між NN магнітними центрами і АФМ взаємодію $J_2/k_B = 81,9$ К між NNN магнітними центрами. Співвідношення між обмінними константами складає $\alpha = J_2/J_1 \sim -0,3$, що дуже близько до критичного значення $\alpha_c = -1/4$. Далекий магнітний порядок у системі встановлюється при $T_C \sim 6$ К [80].

1.5. Міжланцюжкова взаємодія у квазіодновимірних системах

На практиці ізольовану одновимірну систему спінів реалізувати дуже важко. Існує цілий клас так званих квазіодновимірних магнетиків, в яких взаємодія спінів вдовж одного кристалографічного напрямку (між найближчими сусідами в ланцюжку) набагато більше взаємодії в інших напрямках. При цьому ці слабкі взаємодії сприяють встановленню тривимірного магнітного порядку при температурі T_N . Така система може бути описана наступним гамільтоніаном Гейзенберга

$$\hat{H} = \sum_{i,j,k} (J_{\parallel}^z \vec{S}_{i,j,k} \vec{S}_{i,j,k+1} + J_{\perp}^x \vec{S}_{i,j,k} \vec{S}_{i+1,j,k} + J_{\perp}^y \vec{S}_{i,j,k} \vec{S}_{i,j+1,k}). \quad (1.17)$$

Якщо внутрішньоланцюжковий обмін у багато разів перевищує міжланцюжкову взаємодію $J_{\parallel}^z \gg J_{\perp}^x \geq J_{\perp}^y$, то як в 1973 року показав М.Хеннесі в роботі [81] далекий магнітний порядок встановлюється в такій 1D системі при температурі

$$T_N = \frac{4S(S+1)\sqrt{J_{\parallel}^z J_{\perp}^x}}{1,92(1+0,253 \ln(J_{\perp}^x / J_{\perp}^y))}. \quad (1.18)$$

Відношення величини обміну всередині ланцюжка до величини обміну між ланцюжками $J_{\perp}^{x,y} / J_{\parallel}^z$ характеризує так-звану «одновимірність» магнітної системи.

Як згадувалось раніше, згідно теореми Мерміна-Вагнера [40], 1D спінові системи з ізотропною спін-спіноюю взаємодією не можуть мати 3D магнітне впорядкування при ненульовій температурі. Однак для великої кількості квазі-1D спінових систем фазовий перехід в магнітовпорядкований стан спостерігається

при скінченній температурі T_N , що реєструється в різноманітних експериментах (магнітна сприйнятливість, теплоємність та пружне розсіяння нейтронів). Наприклад, в сполуках $KCuF_3$ [82-84], Sr_2CuO_3 [86, 87] и Yb_4As_3 [88] реєструється наявність тривимірного антиферромагнітного порядку нижче температури Нееля T_N і виявлена ненульова величина міжланцюжкового обмінного зв'язку.

В своїй роботі [89] Шульц спробував врахувати слабку міжланцюжкову взаємодію J' (поперечний обмін) між паралельними антиферромагнітними спіновими $S=1/2$ ланцюжками з обміном J (повздовжній обмін). Легко помітити, що в цьому наближенні утворюється двовимірна система, що представляє собою квадратну решітку. Гамільтоніан такої системи має вид:

$$\hat{H}_{2D} = J \sum_{i,j} (\vec{S}_{i,i} \cdot \vec{S}_{i+1,j}) + J' \sum_{i,j,\delta} (\vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i,j+\delta}) \quad (1.19)$$

Тут i та j мітки вузлів квадратної решітки вдовж напрямку z і перпендикулярних (x, y) напрямків. $\vec{S}_{i,j}$ - оператор спіну $S=1/2$ на вузлі решітки (i, j) , δ робить підсумовування по двом найближчим сусіднім векторам в поперечних напрямках. Автором розглядалася задача, коли повздовжній обмін $J > 0$, що відповідає АФМ ланцюжку, а поперечний обмін $J' < 0$, що відповідає ферромагнітному міжланцюжковому зв'язку. Оцінку абсолютного значення константи міжланцюжкової взаємодії J' можна зробити, виходячи зі значення температури Нееля T_N і обмінної взаємодії в ланцюжку J :

$$|J'| = \frac{T_N}{4 \cdot A (\ln(\Lambda J / T_N))^{1/2}} \quad (1.20)$$

де $A \approx 0,32$ и $\Lambda \approx 5,8$ [90].

Типовими прикладами 1D сполук з помітним міжланцюжковим зв'язком є сімейство піроксенів AVB_2O_6 , де $A=(Li,Na)$ и $B=(Si,Ge)$ с температурою Нееля в інтервалі 16-24 К. Характерні значення внутрішньоланцюжкового обміну J лежать в інтервалі від 17 до 86 К, при цьому міжланцюжковий обмін J' складає 2,1 – 2,7 К. Співвідношення J'/J не перевищує 0,03-0,14, що вказує на високий ступінь «одновимірності» магнітної системи.

1.6. Магнітна фазова діаграма квазіодновимірної спінової системи

В роботі А.А. Звягіна [91] проведено розрахунок температури магнітного впорядкування T_N квазі-1D системи, що складається з квантових АФМ ланцюжків $S=1/2$, які слабо зв'язані АФМ обмінною взаємодією, в присутності зовнішнього магнітного поля. Слабка міжланцюжкова взаємодія врахована в наближенні середнього поля. Гамільтоніан ізольованого АФМ спінового ланцюжка з обміном J має наступний вид

$$\hat{H}_{1D} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z, \quad (1.21)$$

де $J>0$ – АФ обмінна взаємодія між найближчими сусідніми спінами в ланцюжку, H – зовнішнє магнітне поле, g – g -фактор магнітних іонів, μ_B – магнетон Бора.

Слабкий міжланцюжковий зв'язок між найближчими ланцюжками позначено як $J' \ll J$. В цьому наближенні гамільтоніан обмінно-зв'язаної системи буде мати вигляд

$$\hat{H}_{mf} = \hat{H}_{1D} + zJ' \sum_n \vec{S}_n^z - h_n \sum_n (-1)^n \vec{S}_n^x + const \quad (1.22)$$

де $h_N = zJ'm_N$ і z – число найближчих сусідніх ланцюжків. Параметр порядку $m_N = M_N(H, h_N, T)$, де $M_N(H, h_N, T)$ – це намагніченість в 1D системі на одну позицію у ефективному магнітному полі $H - MzJ'$ при температурі T . Магнітна сприйнятливість квазі-1D системи в наближенні середнього поля може бути отримана з виразу

$$\chi_{1D}^{coupled} = \frac{\chi_N}{1 - zJ'\chi_N}. \quad (1.23)$$

Згідно виразу (1.23), впорядкування буде відбуватися при значеннях температури і магнітного поля, при яких знаменник обертається в нуль. Температура переходу в магнітовпорядкований стан визначається з наступних рівнянь [91]

$$1 = zJ'\chi_N \quad (1.24)$$

$$\chi_N = \left[\frac{\partial M_N(H, h_N, T)}{\partial h_N} \right]_{h_n \rightarrow 0}$$

Зауважимо, що χ_N експоненціально мала при наявності щілини в низькоенергетичній області станів спінового ланцюжка. Це має місце, наприклад, для спінового ланцюжка в полях, що перевищують обмінне $H > H_S = 2J$ (критичне магнітне поле, при якому намагніченість спінового ланцюжка насичується). Вважається, що слабкий міжланцюжковий обмін J' не може привести до магнітовпорядкованого стану квазі-1D системи. Отже, при вирішенні задачі робилося припущення, що маємо бесщільний низькоенергетичний спектр власних станів спінового ланцюжка.

В результаті розрахунку був отриманий наступний вираз для T_N квазі-1D спінової системи в залежності від амплітуди зовнішнього магнітного поля

$$T_N \approx \frac{\nu}{2\pi} \left[C \frac{zJ'}{\nu} \sin\left(\frac{\pi\eta}{2}\right) B^2 \left(\frac{\eta}{4}, \frac{2-\eta}{2}\right) \right]^{1/2-\eta}, \quad (1.25)$$

де

$$\nu = \frac{\pi J}{2} \sqrt{[1 - (H/H_S)][1 - (H/H_S) + (2H/\pi J)]}$$

$$\eta = \frac{\sqrt{4f^2 - 3H^2}}{2f} \quad f = \pi J \left(1 - \frac{H}{H_S}\right) + H.$$

На рисунку 1.16 (а) представлена залежність температури Нееля квазі-1D АФМ системи при $z = 4$ та з АФМ міжланцюжковим зв'язком $J' = 0,1J$, як функція зовнішнього магнітного поля H [91]. Квазі-1D система має магнітовпорядкований стан в інтервалі полів та температур, обмежених суцільною лінією фазового переходу другого роду. Пунктирною лінією на рисунку 1.16 (а) показана та ж фазова границя, що розрахована з урахуванням логарифмічних поправок. Температура Нееля зі збільшенням магнітного поля спочатку повільно зростає, проходить через максимум, а потім різко зменшується до нуля при наближенні до критичного поля $H_S = 2J$. Існує вузький інтервал температур, в якому при протягуванні поля можна спостерігати кілька фазових перетворень. У цій області

температур при збільшенні магнітного поля квазі-1D спінова система з парамагнітної фази переходить в магнітовпорядковану фазу, а потім при великих значеннях поля знову повертається в парамагнітну фазу.

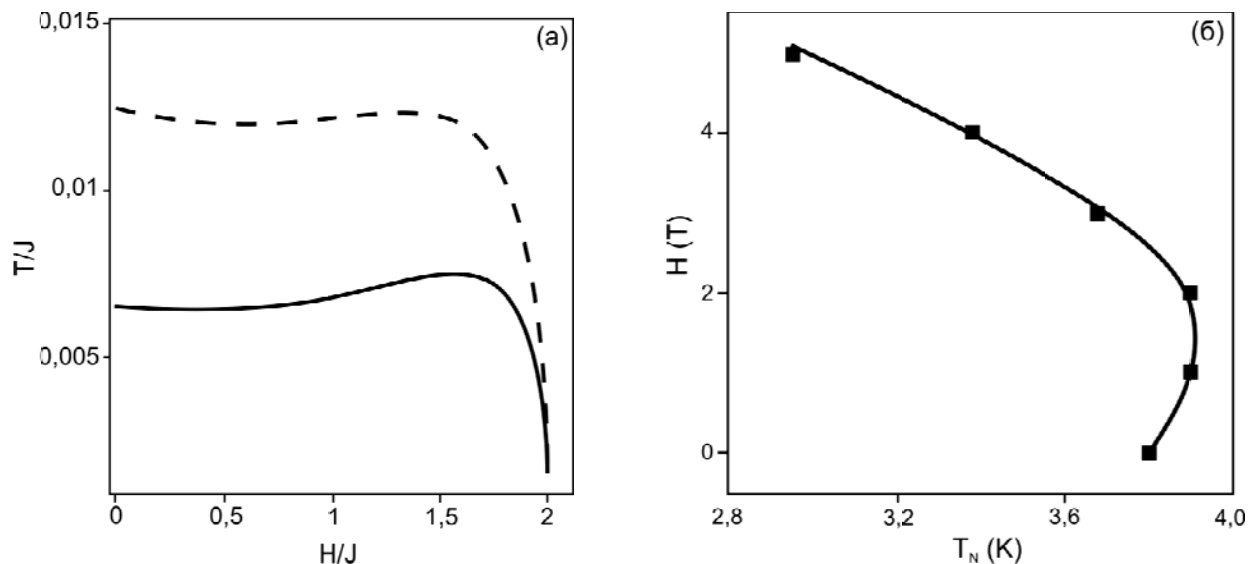


Рисунок 1.16. (а) H - T фазова діаграма квазі-1D гейзенберґівської спін-1/2 системи з AF взаємодією між найближчими сусідами (величина поля спінного насичення $H_s=2J$). Пунктирною лінією показано результат без логарифмічних поправок, суцільною лінією показаний випадок з врахованими логарифмічними [91]. (б) Залежності T_N в $LiCuVO_4$ від зовнішнього магнітного поля.

Прикладом такої поведінки може служити низьковимірний квантовий магнетик $LiCuVO_4$. На рисунку 1.16 (б) показана польова залежність температури Нееля квазі-1D сполуки $LiCuVO_4$ [92]. Фазова діаграма H - T цієї сполуки характеризується наявністю максимуму на польовій залежності T_N .

В останній час виник теоретичний інтерес до аналізу магнітної поведінки квазі-1D магнетиків в зовнішньому магнітному полі, які описуються одновимірною J_1 - J_2 моделлю:

$$\hat{H} = J_1 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z \quad (1.26)$$

де обмін J_1 описує взаємодію між найближчими сусідами і конкурує з обміном J_2 між наступними за найближчими сусідами. Така модель описує магнітні

властивості багатьох квазіодновимірних купратів [93, 94]. Інтенсивні експериментальні дослідження LiCuVO_4 виявили незвичайний фазовий перехід в зовнішньому магнітному полі із спіральної фази в спін-модульовану колінеарну фазу [95, 96].

З теоретичної точки зору, J_1 - J_2 модель забезпечує основу для пошуку екзотичних квантових фаз, викликаних фрустрацією обмінних взаємодій. За останні кілька десятиліть в основному розглядався випадок, коли обидва обміни є антиферромагнітними $J_1, J_2 > 0$. Встановлено, що в нульовому магнітному полі в АФМ спіновому ланцюжку з фрустрацією взаємодій спостерігається фазовий перехід із безщілинної АФМ фази в щілинну при $J_2 = 0,2411J_1$, який супроводжується спонтанною димеризацією і перетворенням в стан спінової рідини.

Останнім часом інтерес дослідників зосереджений на вивченні поведінки одновимірних спінових $S=1/2$ ланцюжків (як лінійних, так і зигзагоподібних) з $J_1 < 0$ і $J_2 > 0$ (NN ФМ; NNN АФМ) і $\alpha < -1/4$ в присутності зовнішнього магнітного поля, яке частково або повністю (аж до насичення) поляризує спіни в напрямку z . Використовуючи метод ренорм-груп для матриць щільності (DMRG- метод), метод точної діагоналізації та теорію ефективного поля було показано, що фазова діаграма (основний стан системи) в цьому випадку представляє собою безліч екзотичних квантових фаз, включаючи векторну хіральну фазу, фазу хвилі спінової щільності, нематичні та інші багатополярні фази [7].

На рисунку 1.17 представлена фазова діаграма фрустрованого ферромагнітного ланцюжку з АФМ NNN взаємодією в магнітному полі до полів насичення [97]. По вертикальній вісі відкладена нормована намагніченість 1D системи (m/m_{sat}) як функція відношення J_2/J_1 (верхня шкала) та J_1/J_2 (нижня шкала). Як видно, на фазовій діаграмі помітні як мінімум п'ять різних фаз при різних значеннях J_2/J_1 .

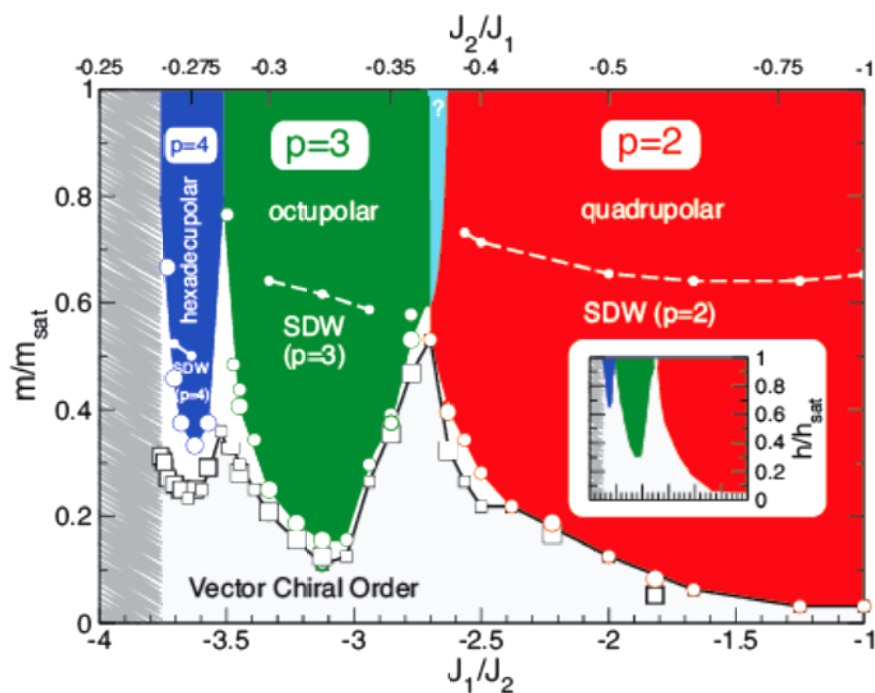


Рисунок 1.17. Фазова діаграма фрустрованого ферромагнітного ланцюжка з NNN взаємодією у зовнішньому магнітному полі в координатах m/m_{sat} vs J_2/J_1 . У слабких полях (сіра область) існує векторний хіральний порядок. Різним кольором позначені спін-мультиполярні зв'язані стани $p = 2, 3, 4$ спінів (рідина Люттінгера). Поблизу насичення домінують мультиполярні кореляції, а нижче кросовера (позначено пунктирною лінією) спостерігаються SDW фази. Вузька зона блакитного кольору відповідає неспіввимірній $p = 2$ фазі. Біла область позначає метаманітну фазу. На вставці показана та ж діаграма в координатах магнітне поле h/h_{sat} як функція J_1/J_2 .

В області низьких полів, коли намагніченість системи мала, для будь-яких $J_2/J_1 < -1/4$ виявлено тільки один фазовий стан - векторна хіральна фаза (позначена сірим кольором). У $k^2(r, d) = \left\langle \left[\vec{S}_0 \times \vec{S}_d \right] \cdot \left[\vec{S}_r \times \vec{S}_{r+d} \right] \right\rangle$, який супроводжується спонтанним порушенням симетрії парності. В діапазоні полів від нуля до поля насичення ($0 < m/m_{\text{sat}} \leq 1$) існують три різні мультиполярні фази Лютенгерівської рідини, позначені червоним, зеленим і синім кольором. Червоним кольором позначено найбільш протяжна спін-мультиполярна фаза пов'язаних станів з $p = 2$ спінів. Вона існує до великих негативних $J_2/J_1 \rightarrow -\infty$ [98], при цьому її нижня

межа наближається до $m = 0^+$. Спін-мультиполярні фази відповідають пов'язаним станам $p = 3$ (зелений колір) і $p = 4$ (синій колір). Кожен підтип спін-мультиполярної фази (для певного $p = 2, 3, 4$) в свою чергу має подальше розбиття на дві підобласті: в сильних магнітних полях поблизу повного насичення магнітної системи стабілізується квадрупольна, октопольна, гексапольна фази; в помірних полях нижче ліній кросовера (на малюнку показані білими пунктирними лініями) відбувається перехід в стан хвилі спінової щільності (SDW_p фаза). Між спін-мультиполярними фазами з $p = 2$ і $p = 3$ спостерігається вузька область неспіввимірної $p = 2$ фази (позначена блакитним кольором) [99]. Спін-мультиполярні рідини Лютінгера відокремлені від векторної хіральної фази областями з метамагнітним переходом (білі області), площа яких збільшується в міру наближення до критичного значення $J_2/J_1 \rightarrow -1/4^+$. Область темно-сірого кольору простягається до намагніченості насичення і в ній відсутні будь-які спін-мультиполярні фази.

В роботі [80] було проведено порівняльний аналіз існуючих квазі-1D систем, в яких спостерігається або передбачається спіральний магнітний порядок (див. рис. 1.18). В даному сімействі купратів магнітна структура являє собою або лінійний ланцюжок з ненульовою NNN взаємодією між магнітними центрами, або зигзагоподібний ланцюжок спінів. Магнітні властивості цих систем добре описуються ефективною одновимірною J_1 - J_2 моделлю, в якій ФМ NN та АФМ NNN обміни. В цьому випадку основний стан систем буде мати гелікоїдальний порядок, починаючи з квантової критичної точки $\alpha_c = 1/4$ (де параметр фрустрації $\alpha = -J_2/J_1$).

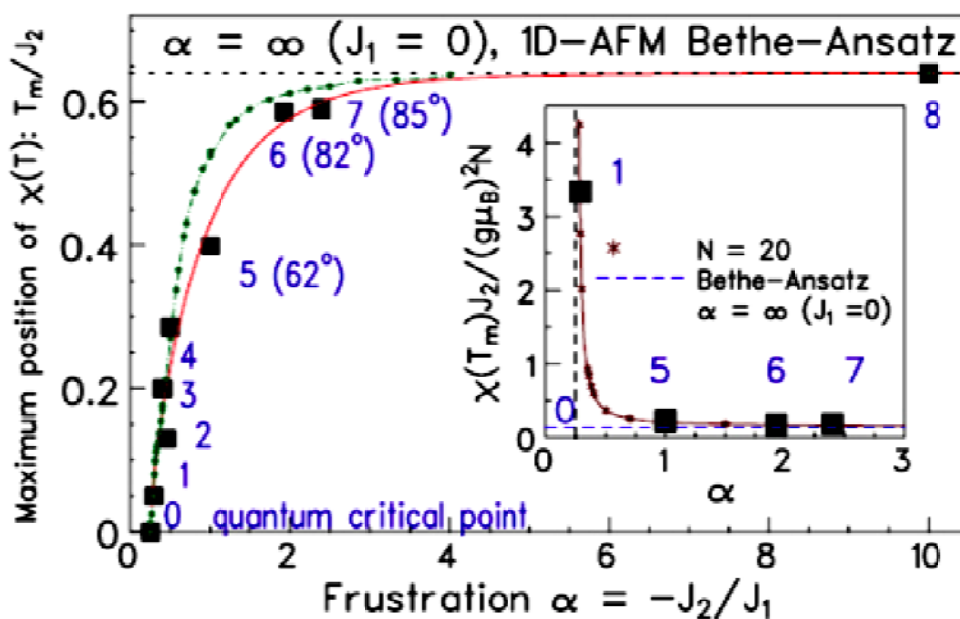


Рисунок 1.18. Нормована температура максимуму магнітної сприйнятливості T_m^X/J_2 як функція параметру фрустрації $\alpha = -J_2/J_1$ в купратних сполуках (чорні квадрати), що мають спіральний магнітний порядок: 0 – $\alpha_c = 0,25$; 1 – $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$; 2 – $\text{Pb}_2[\text{CuSO}_4(\text{OH})_2]$; 3 – $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; 4 – $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; 5 – Li_2CuO_2 ; 6 – Na_2CuO_2 ; 7 – LiCuVO_4 ; 8 – SrCuO_2 . Значення кутів повороту в спіралі показані в дужках. Кривими показаний теоретичний розрахунок в J_1 - J_2 моделі на кластері з $N=20$ спінів. На вставці представлена нормована сприйнятливість максимуму $\chi(T_m)J_2/(g\mu_B)^2N$ як функція параметру фрустрації α . [80]

Показано, що найближче розташованою до квантової критичної точки є сполука $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ з $\alpha = 0,284$. Як видно на рисунку 1.18, при наближенні до квантової критичної точки α_c величина кута повороту сусідніх спінів в спіралі $\theta = \arccos(-J_1/4J_2)$ зменшується, при цьому період спіралі збільшується. Це спостерігається на прикладі сполук $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, $\text{Pb}_2[\text{CuSO}_4(\text{OH})_2]$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, де для $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ виявлена сама довга періодична несумірна спіраль. В таблиці 1.2 приведені основні магнітні параметри сполук, використаних на рисунку 1.19.

№	Сполука	T_N , К	T_{max} , К	J_1 , К	J_2 , К	$\alpha = -J_2/J_1$	θ°	Ref.
1	$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	6,4	7,6	-317	90	0,284	28°	80
2	$\text{Pb}_2[\text{CuSO}_4(\text{OH})_2]$					0,43		102
3	$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-	14,3	-138	51	0,37		93
4	$\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,85		-93	33	0,36		101, 102
5	Li_2CuO_2	9,3				~1,0	62°	102
6	Na_2CuO_2	12	52			~2,0	82°	19, 102
7	LiCuVO_4	2,1	2,58	-1,8	4,3	2,38	85°	94, 100, 102
8	SrCuO_2					10	89°	80

Табл. 1.2. Магнітні параметри T_N , T_{max} , J_1 , J_2 , α , θ для ланцюжків з конкуруючими ФМ-АФМ взаємодіями.

1.7. Магнітні властивості $\alpha\text{-TeVO}_4$

Сполуку $\alpha\text{-TeVO}_4$ можна віднести до класу одновимірних магнетиків. $\alpha\text{-TeVO}_4$ кристалізується у моноклінну систему з просторовою групою P21/c з параметрами решітки $a=5,099 \text{ \AA}$, $b=4,93 \text{ \AA}$, $c=12,672 \text{ \AA}$ і кутом моноклінності $\beta=105,85^\circ$ ($Z=4$) [103]. Кристалічна структура складається з зигзагоподібних ланцюжків тріхи викривлених октаедрів VO_6 , з'єднаних ребрами. Ланцюжки іонів V^{4+} ($S=1/2$) спрямовані вздовж кристалографічної вісі b (рис. 1.19 (а)). Важливо відзначити, що відстань між сусідніми магнітними центрами різна ($2,83 \text{ \AA}$ і $3,27 \text{ \AA}$) і чергується уздовж ланцюжка. Це неодмінно має призвести до значної неоднорідності обмінних взаємодій всередині ланцюжка. Окремі катіони Te^{4+} призводять до магнітного розділення ланцюжків по відношенню один до одного.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристалу $\alpha\text{-TeVO}_4$, виміряна у магнітному полі $H=0,1 \text{ Т}$, що направлено вдовж та перпендикулярно до вісі b , представлена на рисунку 1.19 (б). Крива $\chi(T)$ має максимум при $T=17 \text{ К}$. Нижче максимуму виявлена точка тривимірного

магнітного впорядкування при $T_C = 16$ К. Використовуючи модель Кюрі-Вейса найкращий опис магнітних властивостей при температурах $T > 80$ К отримано для позитивного значення температури Кюрі-Вейса $\Theta_{CW} = +25,6$ К. Позитивна величина параметру Θ_{CW} вказує на домінування феромагнітних спін-спінових кореляцій. Обернена магнітна сприйнятливість демонструє наявність кросовера (зміна нахилу кривої $\chi^{-1}(T)$) при температурі $T^* \approx 85$ К, що вказує на можливу зміну характеру спін-спінових кореляцій. Низькотемпературна магнітна сприйнятливість скінченна, що вказує на антиферомагнітні кореляції. Отже, досліджувана сполука являє собою систему, в якій можуть конкурувати взаємодії феро і антиферомагнітного знаку. Якісну згоду теорії з експериментом при описі магнітних властивостей монокристалу α - TeVO_4 було отримано в рамках моделі для зигзагоподібного ланцюжка з альтернованою ФМ взаємодією між NN та АФМ взаємодіями між NNN вузлами [44].

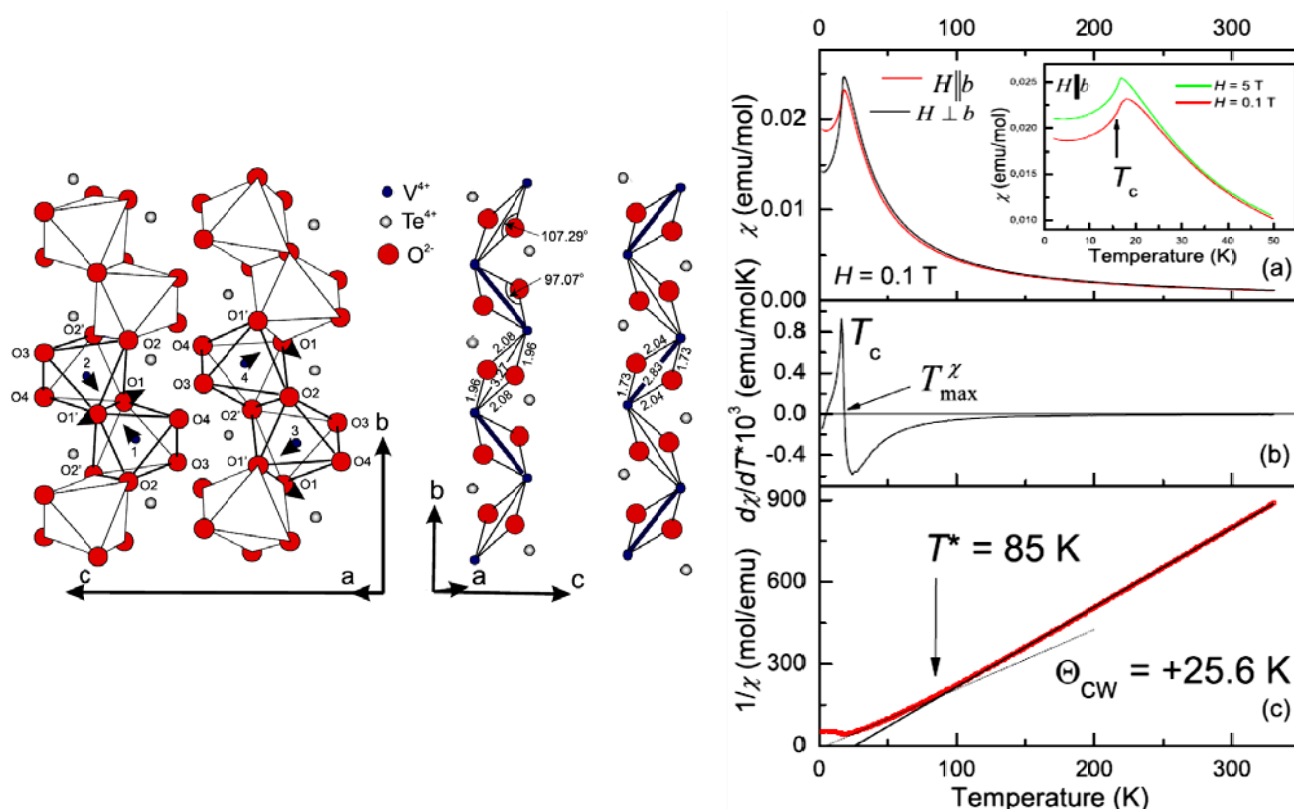


Рис. 1.19. (а) Кристалічна структура α - TeVO_4 . Зигзагоподібні ланцюжки октаедрів VO_6 , з'єднаних ребрами. (б) Температурна залежність магнітної сприйнятливості α - TeVO_4 в $H = 0,1$ Т вдовж і перпендикулярно до вісі b. [44]

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цьому розділі описані експериментальні методики, які були використані при комплексному дослідженні монокристалічного зразка β -TeVO₄. При вивченні магнітних властивостей кристала проводилися вимірювання температурної залежності магнітного моменту зразка $M(T)|_{H=const}$ в постійному магнітному полі H , а також досліджувалася ізотермічна польова залежність намагніченості $M(H)|_{T=const}$. При вивченні теплових властивостей монокристала β -TeVO₄ проводилися вимірювання температурної залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ при постійному тиску і досліджувався вплив прикладеного магнітного поля на $C_p(T)$. Отримані результати магнітних і теплових експериментів були доповнені дослідженням резонансних властивостей кристала β -TeVO₄ методом електронного парамагнітного резонансу в широкому діапазоні температур.

2.1. Методи експериментальних досліджень магнітних властивостей речовини

2.1.1. Метод СКВІД-магнітометрії. СКВІД магнітометр MPMS-5XL (Quantum Design)

Основна частина експериментів з вимірювання магнітних характеристик, таких як магнітна сприйнятливість и намагніченість досліджуваних зразків, проведена в Центрі колективного користування приладом «СКВІД- магнітометр MPMS-5XL» (виробництво фірма «Quantum Design» США) на базі Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України. СКВІД-магнітометр MPMS-5XL призначений для вимірювання абсолютного значення магнітного моменту усіх типів матеріалів (монокристали, полікристалічні зразки, тонкі плівки, порошки і т.д.) в температурному діапазоні $1,9 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ і в магнітних полях до $\pm 5 \text{ Тл}$. Диференціальна чутливість складає $\leq 10^{-8} \text{ EMU}$ при вимірюванні магнітного моменту зразка в полях до $0,25 \text{ Тл}$ и $\leq 2 \cdot 10^{-7} \text{ EMU}$ в полях

до 5 Тл. Діапазон вимірювань магнітного моменту дорівнює ± 5 EMU [104]. Основні компоненти СВКІД-магнітометру MPMS-5XL показано на рисунку 2.1.

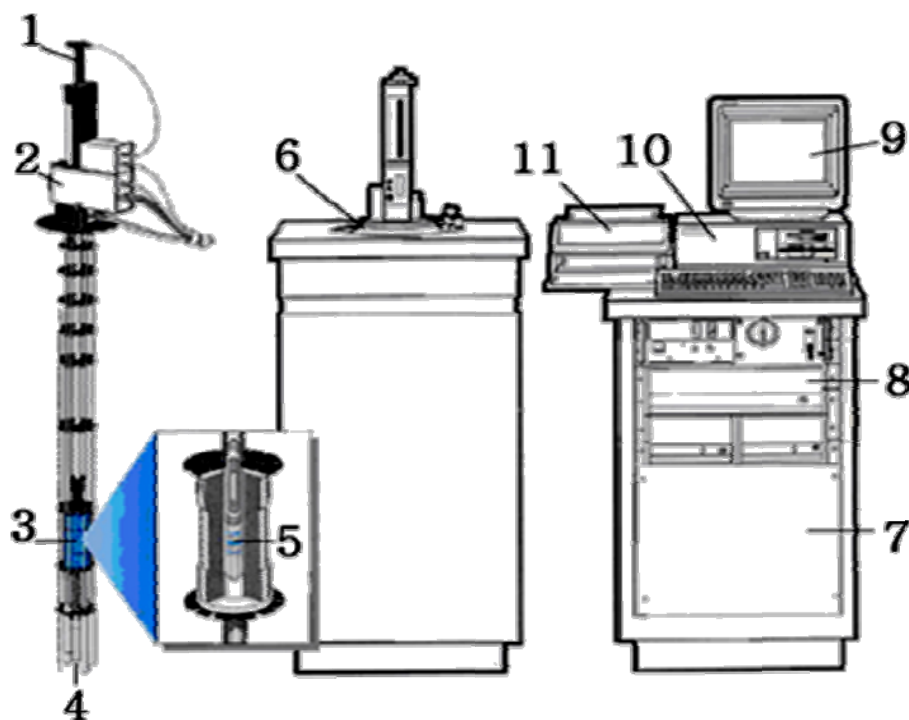


Рис. 2.1 Основні компоненти СВКІД-магнітометру MPMS-5XL Quantum Design: 1 - тримач зразку, 2 - транспортний механізм, 3 - надпровідний соленоїд, 4 - капсула сенсора СКВІД з магнітним захистом, 5 - надпровідні детекторні котушки, 6 - кріостат, 7 - стійка насосів і блоку живлення магніту, 8 - контролер детектора СКВІД, 9 - монітор, 10 - комп'ютер, 11 - принтер.

Прилад має додаткове обладнання для вивчення магнітної анізотропії досліджуваних систем (автоматичний пристрій для повороту зразка в горизонтальній і вертикальній площинах) і обладнання для проведення магнітооптичних досліджень.

Надпровідна вимірювальна система. Магнітометр MPMS-5XL вимірює зміну щільності магнітного потоку в надпровідних детекторних котушках, всередині яких переміщається досліджуваний зразок. При переміщенні магнітний

момент зразка індукує електричний струм в вимірювальних котушках. Вимірювальні котушки, з'єднувальні дроти і сенсор СКВІД утворюють замкнутий електричний контур, в якому будь-яка зміна магнітного потоку в вимірювальних котушках призводить до зміни постійного струму в ланцюзі.

Надпровідні вимірювальні котушки сконструйовані як градіометр другого порядку, що вимірює другу просторову похідну індукції магнітного поля. Градіометр другого порядку являє собою дві пари паралельних котушок, включених назустріч одна одній (рис.2.2 (а)). Котушки розташовані в центрі надпровідного магніту. Обрана конструкція детекторних котушок забезпечує високу диференційну чутливість приладу MPMS-5XL і низький рівень шуму.

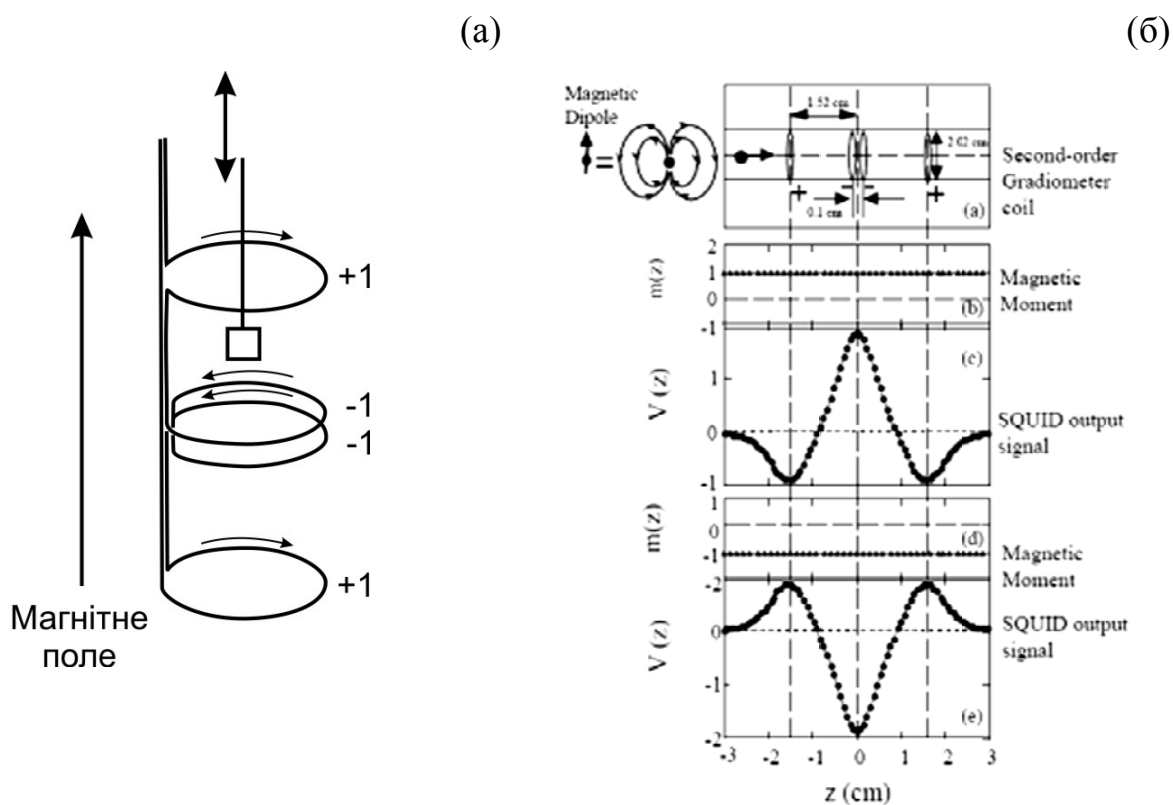


Рис.2.2. а) Схематичне зображення градіометру другого порядку. б) Ілюстрація вихідних сигналів СКВІД-магнітометру позитивного і негативного моменту зразка.

СКВІД-магнітометр визначає абсолютне значення магнітного моменту зразка по залежності вихідної напруги датчика СКВІД від положення зразка при

його русі через систему вимірювальних котушок. Зміна вихідної напруги датчика прямо пропорційна зміні магнітного потоку у вхідному контурі. В результаті одного циклу руху зразка виходить набір дискретних електричних напруг, так звана, крива транспорту. На малюнку 2.2 (б) показана крива транспорту для позитивної та негативної величини моменту зразка. Щоразу після закінчення вимірювання кривої транспорту обчислюється магнітний момент зразка.

Система управління надпровідним магнітом забезпечує встановлення і контроль зовнішнього магнітного поля від нуля до ± 5 Тл з точністю установки 10^{-4} Т при вимірюванні в полях до 5 Тл і 10^{-5} Т при вимірюванні в полях до 0,5 Тл. Оскільки в СКВІД-магнітометрі MPMS-5XL використовується градіометр другого порядку дуже важливо забезпечити високу однорідність зовнішнього магнітного поля для зменшення амплітуди шумового сигналу. Система управління магнітом забезпечує високу однорідність магнітного поля 0,01% в області вимірювальних котушок.

Система управління температурою здійснює прецизійний контроль температури зразка при вимірюванні магнітного моменту в робочому діапазоні від 1,9 К до 400 К з точністю калібрування температури в області зразка $\pm 0,5\%$. Дана система забезпечує стабільність температури $\pm 0,5\%$ при дослідженнях в температурному діапазоні від 4,2 К до 400 К і $\pm 0,005$ К для 1,9-4,2 К. При дослідженні температурної залежності магнітного моменту зразка використовується режим протягання температури з можливістю вибору швидкості зміни температури від 1 К/хв для 5 – 400 К і 0,01 К/хв для 2 – 15 К до 10 К / хв.

Система управління переміщення зразка забезпечує точний зворотно-поступальний рух зразка через детекторні котушки за допомогою крокового двигуна. Ця система дозволяє варіювати параметри руху зразка (довжина переміщення і частота зворотно-поступального руху). Зразок рухається через котушки в двох режимах вимірювання: режим зворотно-поступального руху (стандартний режим «DC») і зворотно-поступального руху з модуляцією (режим «RSO»).

В експерименті в якості утримувача зразка використовуються довгі однорідні трубки з немагнітного матеріалу. Зразок розташовується в центрі трубки. Максимально допустимі розміри зразка: довжина ≤ 5 мм, поперечний розмір ≤ 5 мм.

Система комп'ютерного управління. Всі основні робочі функції СКВІД-магнітометра MPMS-5XL, такі як управління температурою, полем і збір даних, забезпечені комп'ютерною програмою «MPMS MultiVu». Ця програма надає можливість працювати зі стандартними засобами контролю, управління і діагностики приладу.

Магнітні характеристики. При дослідженні магнітних властивостей вимірюваною величиною є макроскопічний магнітний момент $M(T, H)$. У слабких магнітних полях зручніше використовувати магнітну сприйнятливість $\chi(T)$, яка може бути розрахована як

$$\chi(T, H) = \frac{M(T, H)}{H}, \quad \chi(T)|_{H=const}. \quad (2.1)$$

У парамагнітній області поведінку системи взаємодіючих частинок описується законом Кюрі-Вейса

$$\chi = \chi_0 - \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.2)$$

де χ_0 – вклад в магнітну сприйнятливність, незалежний від температури, C – константа Кюрі, θ – температура Кюрі-Вейса.

Температурно незалежний вклад χ_0 може включати в себе діамагнітний вклад від всіх електронів всіх атомів χ_{dia} і парамагнітний ван-флековський вклад χ_{vF} . Діамагнітні вклади окремих атомів адитивні [64], що дозволяє легко оцінити χ_{dia} , використовуючи правило Паскаля:

$$\chi_{dia} = \sum_i n_i \chi_{dia_i} + \lambda, \quad (2.3)$$

де χ_{dia} – молярна сприйнятливність сполуки, що складається з атомів сорту i , яким приписується атомна діамагнітна сприйнятливність χ_{dia_i} , λ – постійна, що залежить від природи зв'язків між атомами [105]. Парамагнітна сприйнятливність Ван –

Флека може бути визначена за спрощеною формулою, якщо відома енергетична щільність між основним і збудженими станами ΔE [106]:

$$\chi_{\text{v}} = \frac{4N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2}{\Delta E}, \quad (2.4)$$

де N_{A} - число Авогадро, μ_{B} - магнетон Бора.

Константа Кюрі визначається кількістю магнітних центрів зі спіном S і виражається співвідношенням

$$C = \frac{N_{\text{A}}}{3k_{\text{B}}} g^2 \mu_{\text{B}}^2 S(S+1) = \frac{N_{\text{A}}}{3k_{\text{B}}} \mu_{\text{eff}}^2, \quad (2.5)$$

де μ_{eff} – ефективний магнітний момент, g – g - фактор, S – спіновий магнітний момент магнітного центра, k_{B} – постійна Больцмана [64].

Температура Кюрі-Вейса θ характеризує середню взаємодію між магнітними центрами, і в наближенні теорії середнього поля визначається як сума всіх обмінних взаємодій в системі [107]:

$$\theta = \sum_i \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_{\text{B}}}, \quad (2.6)$$

де z_i – число найближчих сусідів, J_i – постійні обмінних взаємодій.

У дисертаційній роботі проведено аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості β -TeVO₄ в парамагнітній області, використовуючи вирази (2.2 - 2.6) і визначалися основні параметри магнітної системи χ_0 , C , θ .

2.1.2. Вимірювання намагніченості в імпульсних магнітних полях

Дослідження в імпульсних магнітних полях відіграють важливу роль при вивченні магнітних матеріалів і дозволяють розширити діапазон величин магнітної поля для різних експериментальних методів. Для наукового експерименту в імпульсних магнітних полях найважливішими факторами є низькі рівні вібрації, електричних перешкод та однорідність магнітного поля.

В даній роботі проведено дослідження намагніченості зразка β -TeVO₄ в імпульсних магнітних полях $H < 60$ Тл в температурному діапазоні $0,05 < T < 5$ К на магнітометрі в лабораторії сильних магнітних полів Гельмгольцевського

Центру Дрезден-Россендорф, м. Дрезден, Німеччина. Детальна інформація про устаткування приведена в роботі [108,109].

Будова, електрична схема і зовнішній вигляд вимірювальної системи, що використовується в магнітометрі для імпульсних магнітних полів показані на рисунку 2.3. Магнітна система являє собою соленоїд за допомогою якого досягається максимальне значення магнітного поля 60 Т з часом наростання імпульсу близько 7 мс і загальною тривалістю імпульсу 25 мс. Модуль конденсатора з 1,44 МДж заряджається до 22 кВ, при цьому забезпечуючи піковий струм близько 30 кА.

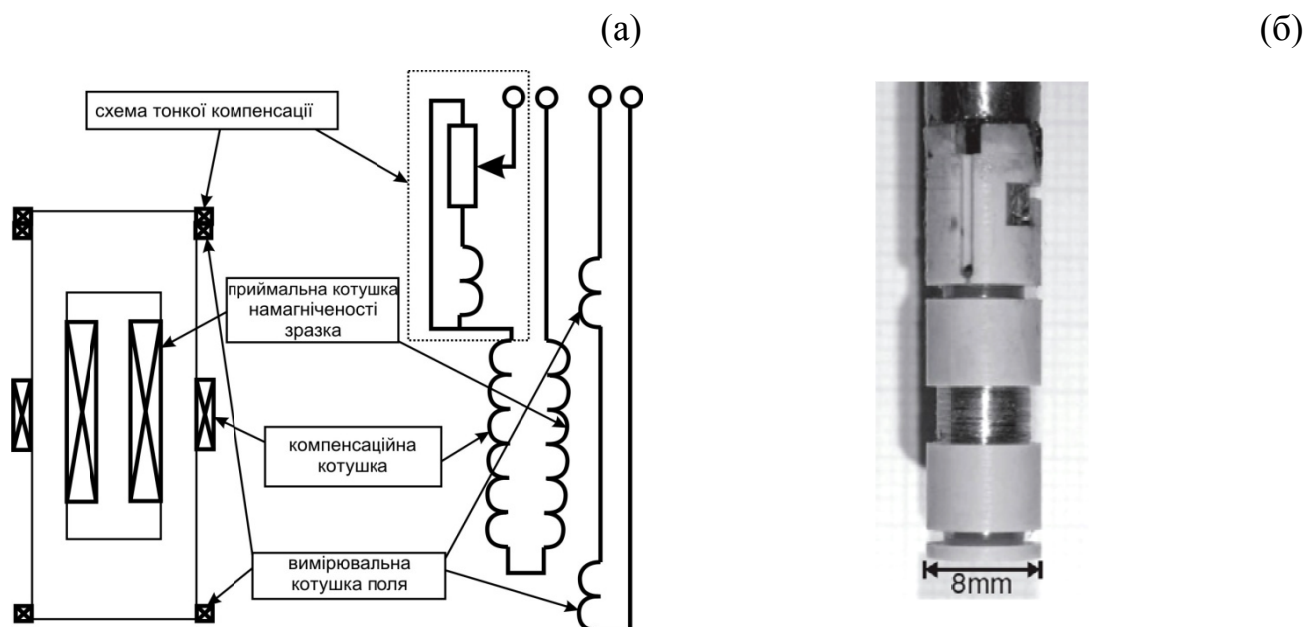


Рис. 2.3. Будова та електрична схема (а), і зовнішній вигляд (б) вимірювальної системи, що використовується в магнітометрі в імпульсних полях.

Вимірювання намагніченості зразка в імпульсному полі проводилися по напрузі, що наводиться в приймальній котушці (рис. 2.3 (а)). Її діаметр становить 6,8 мм, довжина 12,8 мм. Діаметр зразка не повинен перевищувати 4 мм, а довжина 5 мм. Вимірювання амплітуди імпульсного магнітного поля здійснювалося за допомогою двох вимірювальних котушок, з'єднаних послідовно і розташованих вище і нижче приймальної котушки. Для того, щоб зменшити вплив зсуву зразка з центру приймальних котушок на вимірюваний сигнал,

застосовувалися дві компенсаційні котушки - грубої і тонкої компенсації (рис. 2.3). Корпус магнітометра виконаний з пластика (PEEK) з дуже низьким коефіцієнтом теплового розширення.

Кожне вимірювання намагніченості зразка було доповнено записом фону (без зразка) в повністю ідентичних умовах, з подальшим його вирахуванням із намагніченості. Сигнал приймальної котушки калібрують шляхом вимірювання добре відомої кривої намагніченості кристала MnF_2 , в якому при 9,27 Тл відбувається спін-фlop перехід [110]. Абсолютне значення намагніченості калібрують шляхом вимірювання намагніченості з використанням комерційного СКВІД магнітометра в слабких магнітних полях.

2.2. Дослідження теплових властивостей речовини на PPMS – 9Т (Quantum Design)

Вивчення теплових властивостей дозволяє отримати інформацію про найважливіші параметри магнітних систем і про фазові переходи, що відбуваються в них. У даній дисертаційній роботі проводилися дослідження питомої теплоємності за допомогою комерційної установки PPMS-9Т (виробництво фірми «Quantum Design» США) в Інституті фізики ПАН, м. Варшава, Польща. Це лабораторне обладнання дозволяє вимірювати температурну залежність теплоємності при постійному тиску $C_p(T)$ на малих зразках в широкому температурному діапазоні 0,05 – 400 К і в магнітних полях до 9 Т [111]. Використовуваний метод забезпечує експериментальну точність вимірювань не менше 3%.

2.2.1. Метод теплової релаксації

Робота вимірювального комплексу заснована на методі теплової релаксації [112, 113], який був розроблений R. Vachmann і ін. [114]. Питома теплоємність зразка визначається шляхом вимірювання теплового відгуку калориметра на зміну

умов нагріву. Зразок кріпиться на платформу за допомогою термопаста Arizon N. Ця термопаста необхідна для того, щоб механічно зафіксувати зразок на платформі і забезпечити хороший тепловий контакт зразка і калориметричної платформи з високим коефіцієнтом теплопровідності K_2 .

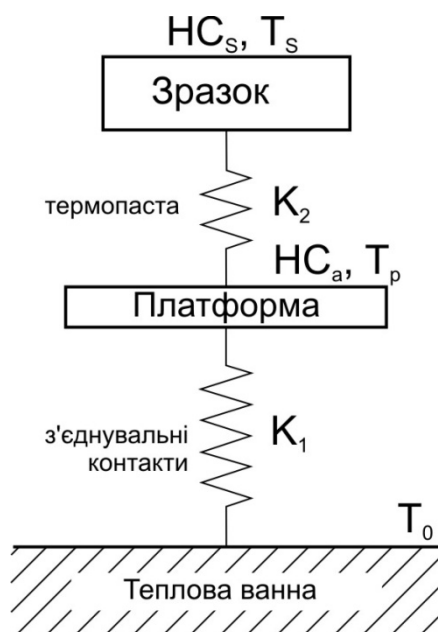


Рис.2.4. Схематичне зображення калориметра, що використовує метод теплової релаксації.

Платформа пов'язана з термостатом (T_0) через крихітні дроти з відомим (і порівняно невеликим) коефіцієнтом теплопровідності K_1 . Платформа має високу внутрішню теплопровідність з'єднана з нагрівачем, що представляє собою тонку плівку, напилену на її дно. Температура платформи/зразка вимірюється датчиком температури, також розташованим в нижній частині цієї платформи. При потужності P , прикладеної до нагрівача, платформа + зразок нагрівається до температури ($T_0 + \Delta T$), де $\Delta T = P/K_1$. Після виключення нагрівача вимірюється експонентний спад до T_0 . Умова теплового балансу системи описується двома пов'язаними диференціальними рівняннями:

$$P = HC_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_s) + K_1(T_p - T_0), \quad (2.7)$$

$$0 = HC_s \frac{dT_s}{dt} + K_2(T_s - T_p),$$

де HC_a – сумарна теплоємність аденди (платформи, датчика температури, нагрівача та термопасти) і HC_s – теплоємність зразка, $T_p(t)$ і $T_s(t)$ – залежності температури платформи та зразка в залежності від часу, відповідно.

Коли тепловий зв'язок зразка з платформою дуже сильний ($K_2 \gg K_1$), то $T_s \simeq T_p$ і диференціальні рівняння можна спростити

$$P = (HC_a + HC_s) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (2.8)$$

і часова залежність кривої охолодження може бути описана простим виразом

$$T_p(t) - T_0 = \Delta T e^{-t/\tau}, \quad \tau = (HC_s + HC_a) / K_1, \quad (2.9)$$

τ - характеристична часова константа. До тих пір поки ΔT досить мала ($\Delta T/T \ll 1$), температурної залежністю $HC_s(T)$ і $K_1(T)$ можна знехтувати, і рівняння (2.9) можна використовувати для визначення теплоємності зразка C_s з вимірювань τ . K_1 визначається шляхом вимірювання зміни температури ΔT при подачі напруги на нагрівач. Теплоємність аденди C_a може бути визначена при вимірюванні платформи без зразка.

Модель с двома τ : Якщо теплопровідність самого зразка чи теплопровідність системи «платформа + зразок» недостатньо велика в порівнянні з витокем тепла, то $T_p(t)$ має бути представлено у вигляді суми двох експонент з різними постійними часу τ_1 і τ_2 при цьому $\tau_1 \gg \tau_2$. У цьому випадку крива охолодження характеризується аномально великим початковим нахилом в порівнянні з іншою частиною через наявність порівняно малого τ_2 . Тоді виміряна крива охолодження описується виразом:

$$T_p(t) - T_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2.10)$$

в якому, вважаючи $t = 0$, отримуємо $A_1 + A_2 = \Delta T$. Коли значення HC_a і K_1 відомі, виміряні криві можуть бути використані для визначення τ_1 , τ_2 , K_2 і HC_s за допомогою виразу [115,116]:

$$HC_s + HC_a = K_1 \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}. \quad (2.11)$$

Слід зазначити, що метод теплової релаксації з двома τ має очевидну перевагу і дозволяє усереднити велику кількість циклів «нагрів-охолодження» при кожній фіксованій температурі, що покращує точність вимірів. Але у нього є і деякі важливі обмеження. По-перше, вимірювання можуть зайняти досить багато часу (якщо τ_1 є дуже великим), так як необхідно, щоб кожен цикл починався після деякого інтервалу часу, необхідного для повернення системи в стійкий початковий температурний стан. По-друге, метод заснований на припущенні, що теплоємність зразка не змінюється в діапазоні температур циклу нагрів-охолодження, це означає $HC_s(T) \sim HC(T_0 + \Delta T)$. Поблизу фазового переходу відносна зміна теплоємності зразка з температурою може бути досить великою, і температурної залежності теплоємності зразка не можна нехтувати.

2.2.2. PPMS-9T калориметр

Калориметр вимірювального комплексу PPMS-9T використовує метод теплової релаксації, описаний вище. Програмне забезпечення PPMS-9T використовує апроксимуючу криву, вперше розроблену Hwang і ін. [117], для визначення теплоємності зразка $HC_s(T)$. У цій методиці один теплової імпульс шириною $\Delta t \sim \tau_1$ застосовується при $t = 0$, а температура платформи записується в інтервалі часу $0 \leq t \leq \tau_1$. З відомими значеннями для P , значення HC_a , K_1 , K_2 , τ_1 і τ_2 визначаються шляхом чисельної підгонки цих параметрів для аналітичного рішення диференціальних рівнянь (2.7) $T_{teo}(t)$, до експериментальної залежності $T(t)$.

У PPMS-9T вимірювальний калориметр змонтований на мідній шайбі з високим коефіцієнтом теплопровідності. Ця шайба вставляється всередину камери для зразка, яка відкачується або заповнена газоподібним гелієм. На рис. 2.5 схематично показані основні компоненти калориметра PPMS-9T. Зразок розташовується на платформі, яка представляє собою тонкий квадрат з оксиду алюмінію з розмірами 3 мм×3 мм. Під платформою розташовується тонкоплівковий нагрівач і термометр. Тонкі дроти забезпечують теплові і

електричні контакти з платформою. Для отримання найкращого термоконтакту між зразком і калориметром використовується термопаста Arizon N. Кількість необхідного вакуумного мастила в кожному окремому випадку може бути різним і визначається площею поверхні зразка і її якістю. Камера для зразка відкачується до високого вакууму за допомогою кріонасоса, що забезпечує нехтовно малі тепловтрати через газообмін.

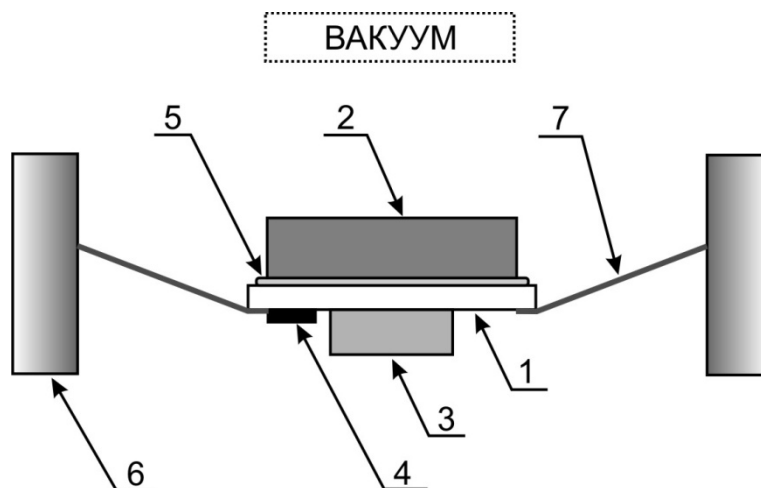


Рис. 2.5 Схематичне зображення калориметра для вимірювання питомої теплоємності, що використовується в приладі PPMS-9T: 1 - платформа, 2 - зразок, 3 - термометр, 4 - нагрівач, 5 – термопаста Arizon N, 6 – тепла вана, 7 – контакти.

Виміряна теплоємність включає в себе внески від платформи, термопасту і зразка. Для визначення питомої теплоємності зразка попередньо вимірюється теплоємність платформи і пасту, і віднімається із загальної теплоємності (зі зразком).

В результаті отримуємо теплоємність зразка в одиницях Дж/К. Молярна питома $C_p(T)$ (в одиницях Дж/моль·К) досліджуваної сполуки розраховується як

$$C_p(T) = HC_s(T) \times 10^{-6} \left(\frac{M}{m} \right), \quad (2.12)$$

де M – молярна маса досліджуваного зразка, m – його маса.

В більшості випадків теплоємність магнітних систем $C_p(T, H)$ можна описати сумою двох вкладів: граткового $C_{latt}(T)$ та магнітного $C_{mag}(T, H)$:

$$C_p(T, H) = C_{latt}(T) + C_{mag}(T, H). \quad (2.13)$$

Перший доданок $C_{latt}(T)$ не залежить від магнітного поля та домінує при високих температурах. Другий доданок $C_{mag}(T, H)$ залежить як від температури, так і від магнітного поля.

Для опису граткового вкладу в теплоємність використовуються дві класичні моделі: модель Ейнштейна та модель Дебая. В моделі Ейнштейна решітка представляється у вигляді системи з N гармонійних осциляторів, що мають одну і ту ж резонансну частоту ω . Молярна теплоємність такої системи осциляторів представляється у вигляді:

$$C_{latt}(T) = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} - 1 \right)^2}, \quad (2.14)$$

де N_A – число Авогадра, k_B – постійна Больцмана, \hbar – постійна Планка. Ця модель добре описує теплоємність кристалів при кімнатних та більш високих температурах. Також ця модель ідеально підходить для опису теплоємності окремих молекул і вкладу оптичних фононів в теплоємність кристалів. Однак при низьких температурах граткова теплоємність $C_{latt}(T)$ в моделі Ейнштейна зменшується швидше, ніж спостерігається експериментально [118].

В моделі Дебая гратка представляється набором осциляторів з частотним діапазоном від 0 до ω_D (частота Дебая) [119]. Температурна залежність молярної теплоємності визначається виразом

$$C_{latt}(T) = 9nN_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.15)$$

де $x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$, n – число атомів у формульній одиниці, θ_D - температура Дебая. При високих температурах $T \gg \theta_D$ питома теплоємність наближається до класичної

межі $3N_A k_B$ (так як і в моделі Ейнштейна). При низьких температурах $\theta_D \gg T$ питома граткова теплоємність пропорційна кубу температури (закон Дебая):

$$C_{latt}(T) \approx const \cdot T^3. \quad (2.16)$$

Модель Дебая правильно описує граткову теплоємність кристала при низьких температурах. Тому її часто використовують для наближеного обчислення граткового вкладу в теплоємність від акустичних гілок дисперсійної залежності фононів в області низьких температур.

2.3. Дослідження резонансних властивостей матеріалів на ЕПР-спектрометрі EMS Bruker

За допомогою резонансних методів, зокрема методом ЕПР, можна отримати інформацію про основний стан, визначити величину і анізотропію g -фактора спектроскопічного розщеплення магнітного іона. Метод ЕПР є найбільш чутливим інструментом дослідження локального оточення магнітних центрів.

Резонансні дослідження проводилися на комерційному спектрометрі EMX BRUKER з проточним кріостатом в Інституті мікроелектронних матеріалів Марсельського університету, Франція. В експериментах реєструвалися спектри електронного парамагнітного резонансу монокристалічного зразка на частоті 9,397 ГГц в широкому температурному інтервалі $4,7 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ і в магнітних полях до 1,2 Т. Основні складові спектрометра, такі як генератор НВЧ-випромінювання, резонатор високої добротності, магніт, блок керування магнітним полем та мікрохвильовим мостом, блок реєстрації, посилення і запису спектрів, представлені на рисунку 2.6 [120].

Досліджуваний зразок поміщається в прямокутний резонатор TE₁₀₂ типу. Індокси 102 вказують число півхвиль, що укладаються уздовж трьох сторін резонатора a , b , c . Частоті $\nu \approx 10$ ГГц відповідає довжина хвилі $\lambda = \frac{c}{\nu} \approx 3$ см, тому лінійні розміри прямокутного резонатора складають $c = 3$ см, $a = 1,5$ см.

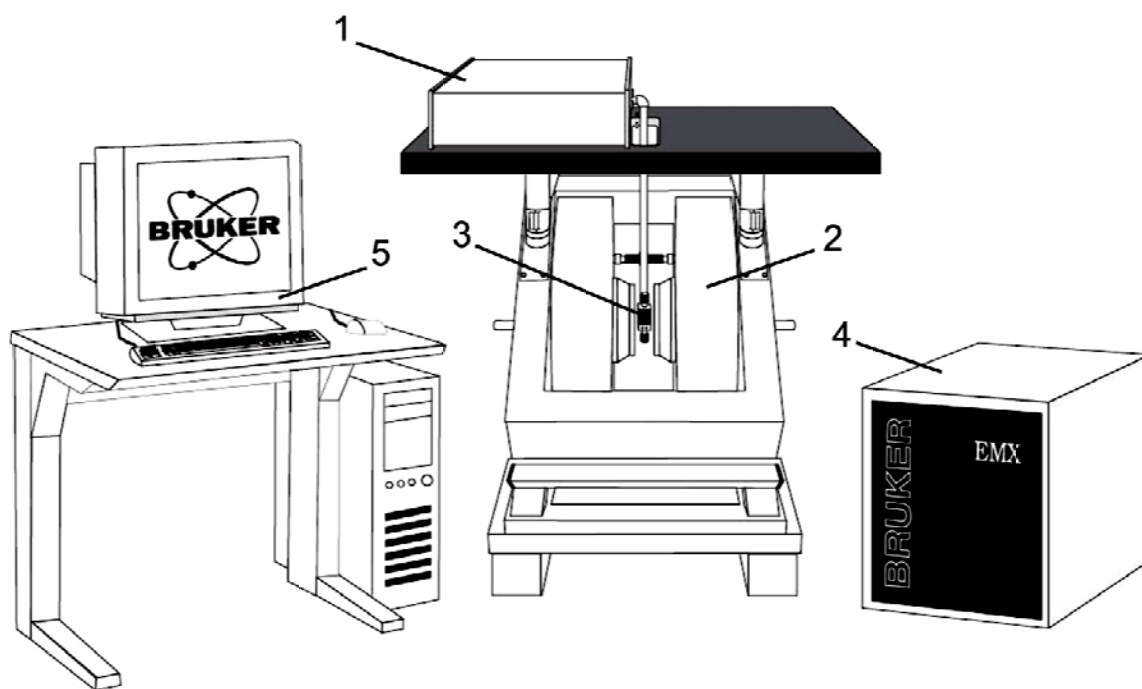


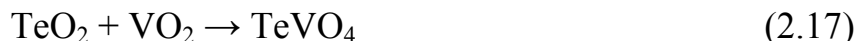
Рис. 2.6 Блок схема спектрометра EMX BRUKER: 1 - генератор НВЧ- випромінювання $\nu=9,397$ ГГц , 2 – магніт, 3– резонатор, 4 – блок управління магнітним полем і блок реєстрації спектрів, 5 – комп'ютер.

Зразок встановлювався в центрі резонатора на кварцовому стрижні (утримувач зразка), який може обертатися навколо вертикальної осі. Кутова залежність спектрів ЕПР реєструвалася в інтервалі кутів від -90 до $+90^\circ$ з кроком 20° . Кут між початком відліку і напрямком магнітного поля H контролювався за допомогою гоніометру з точністю краще ніж $\pm 0,25^\circ$. Зразок знаходився в проточному кріостаті (Oxford Instruments) з температурною стабільністю $\pm 0,1$ К. У якості еталонного сигналу використовувався зразок DPPH з ізотропним g -фактором рівним 2,0032. В експериментах реєструвалися спектри похідної резонансного поглинання dI/dH з частотою модуляції зовнішнього поля 100 кГц для поліпшення співвідношення сигнал-шум. Для виявлення дуже слабких і/або широких сигналів поглинання з отриманих спектрів завжди вираховувався фоновий сигнал поглинання.

Таким чином були отримані температурні і кутові залежності резонансного поля, ширини та інтегральні інтенсивності виявлених лінії поглинання монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$.

2.4. Синтез та кристалічна структура β -TeVO₄

Досліджуваний в дисертаційній роботі монокристал β -TeVO₄ був синтезований твердофазним методом, описаним в роботі [103]. В якості вихідних реагентів використовувалися оксиди TeO₂ і VO₂, які змішувалися в еквімолярном співвідношенні в вакуумному середовищі, для запобігання окислення ванадію V⁴⁺ до V⁵⁺. Реакція синтезу:



В результаті подвійного відпалу протягом 12 годин при температурі 600 °С виходив порошок чорного кольору TeVO₄. У подальшому, залежно від умов дана речовина може кристалізуватися в трьох кристалічних фазах:

1. α -TeVO₄ (чорні монокристали). Отримуються в результаті тривалого нагріву при температурі 550°C в запаяному об'ємі.

2. β -TeVO₄ (монокристали темно-зеленого кольору з добре вираженим огранюванням). Отримуються при плавленні порошку TeVO₄ при температурі 730°C і потім при повільному охолодженні до 680°C зі швидкістю 10°C на годину

3. γ -TeVO₄. Отримуються в результаті надшвидкого охолодження (гартування) розплаву порошку TeVO₄ (склоподібна фаза).

При підвищенні температури відпалу вище 650°C в даній речовині TeVO₄ відбувається алотропічне перетворення з «низькотемпературної» α -TeVO₄ в «високотемпературну» β -TeVO₄, яке має оборотний характер.

Монокристали сполуки β -TeVO₄, що досліджувалися в даній роботі, кристалізується в моноклінній системі з просторовою групою P2₁/c із параметрами кристалічної решітки $a = 4,379 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 13,502 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 5,446 \pm 0,002 \text{ \AA}$ і $\beta = 91,72^\circ \pm 0,05^\circ$ з Z=4 (кількість формульних одиниць β -TeVO₄ на елементарну комірку) [121].

Проекції кристалічної структури β -TeVO₄ на (bc) та (ab) площині показані на рис. 2.7. Іони ванадію V⁴⁺ зі спіном $S = \frac{1}{2}$ знаходяться всередині трішки викривлених квадратних пірамід VO₅, з'єднаних між собою через кисні, що належать базисній площині пірамід. Кристалічна структура складається з

зигзагоподібних ланцюжків пірамід VO_5 , що паралельні осі c . У структурі міститься два еквівалентних зигзагоподібних ланцюжки, вершини пірамід яких спрямовані вгору і вниз відносно (bc) площині. У напрямку осі a два сусідніх шару пов'язані довгими зв'язками V-O_{ap} і утворюють паралельні шари до (ac) площини. Катіони Te^{4+} призводять до магнітного розподілу ланцюжків. Вісь симетрії другого порядку C_2 збігається з кристалографічною віссю b [121].

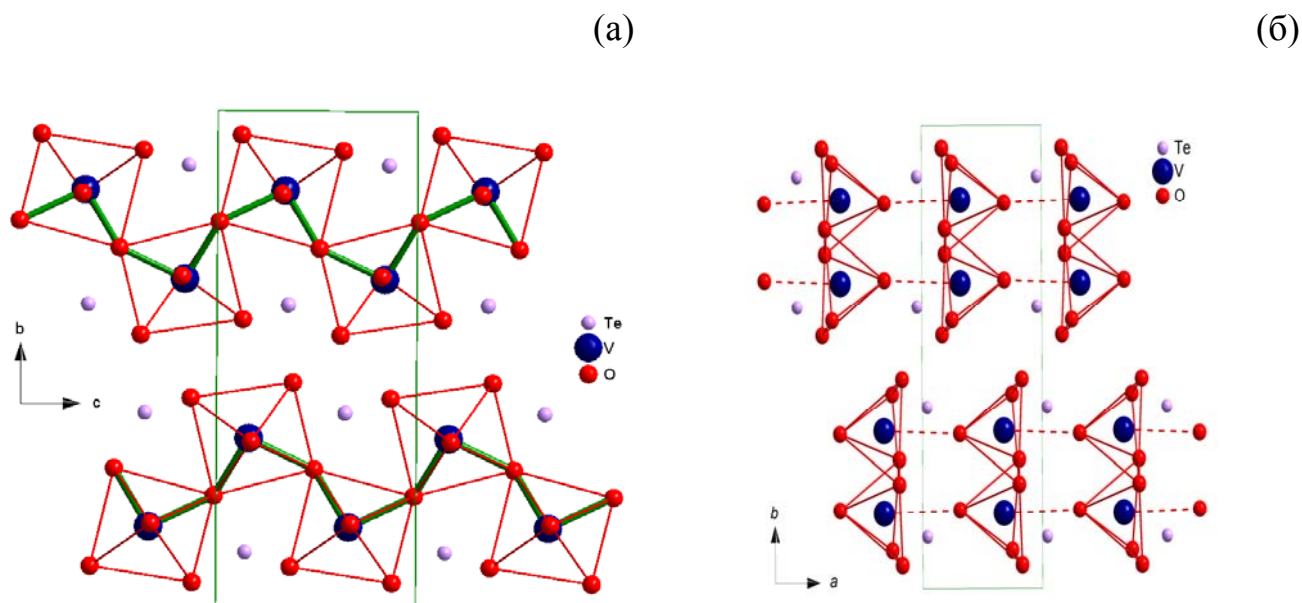


Рис.2.7. Проекції кристалічної структури $\beta\text{-TeVO}_4$ на (bc) (а) та (ab) площині (б). Зв'язки V-O_{ap} між найближчими пірамідами VO_5 уздовж вісі a показані пунктирними лініями.

Рисунок 2.8 показує найближче кисневе оточення іона ванадію в сполуці $\beta\text{-TeVO}_4$. Іон ванадію оточений п'ятьма атомами кисню, які утворюють квадратну піраміду. Ванадій розташований поза базисної площини піраміди. Відстань до вершини піраміди V-O_{ap} (1,613 Å) набагато менше відстаней V-O до кисню базисної площини (1,927-2,035 Å). Шостий кисень, позначений як O'_{ap} , відноситься до вершини наступної сусідньої піраміди VO_5 , знаходиться на набагато більшій відстані ($\text{V-O}'_{\text{ap}} = 2,772$ Å, $\angle(\text{O}_{\text{ap}}\text{-V-O}'_{\text{ap}}) = 173,6^\circ$). Відзначимо,

що вершинний $V-O_{ap}$ зв'язок не є строго перпендикулярним до базисної кисневої площині піраміди. Кут між зв'язком і базисної площиною становить $87,831^\circ$.

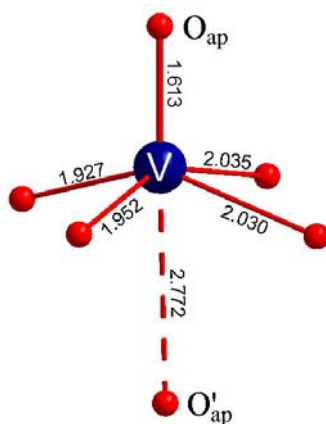


Рис.2.8. Найближче кисневе оточення іона ванадію в кристалі $\beta\text{-TeVO}_4$. Довжини $V-O$ зв'язків вказані в Å .

РОЗДІЛ 3

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ β -TeVO₄

Експериментальне дослідження магнітних властивостей є важливим джерелом інформації про фундаментальні закономірності магнетизму як магнітовпорядкованих, так і магнітоневпорядкованих одновимірних систем. Ці дослідження дозволяють визначити ряд важливих параметрів таких як, ефективні магнітні взаємодії, анізотропія і особливості основного стану магнітних центрів; виявити вплив розмірності і топології, фрустрації обмінних взаємодій на магнітні властивості системи, особливості впливу зовнішніх чинників (температура, магнітне поле, тиск) на магнітні властивості таких систем; вивчити характер фазових перетворень в низьковимірних системах.

3.1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристалу β -TeVO₄ у слабких магнітних полях

На рисунку 3.1 представлена температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалу β -TeVO₄, що виміряна в магнітному полі $H = 200$ Е, спрямованому уздовж трьох кристалографічних напрямків a , b , c [20]. При зниженні температури магнітна сприйнятливість монотонно зростає, досягає максимуму, і потім різко зменшується. Отримані магнітні дані є оборотними при охолодженні і нагріванні зразка і не демонструють гістерезисної поведінки. Для трьох напрямків магнітного поля гарний збіг всіх кривих магнітної сприйнятливості, виміряних в різних полях з діапазону 0,01-1 кЕ, вказує на те, що величина $\chi(T)$ не залежить від магнітного поля у всьому температурному інтервалі дослідження 5-400 К.

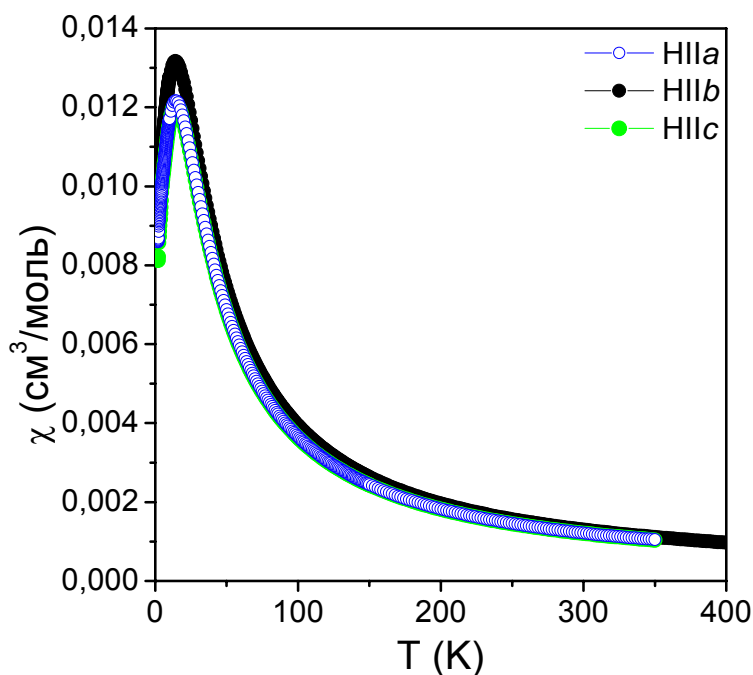


Рис. 3.1 Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ уздовж трьох кристалографічних напрямків при $H = 200 \text{ E}$.

Магнітна сприйнятливість демонструє помітну аксіальну анізотропію магнітних властивостей монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ відносно кристалографічної вісі b (рис. 3.1). У всьому температурному діапазоні відношення між магнітними сприйнятливостями для $H||b$ и $H\perp b$ ($H||a$, $H||c$) зберігає постійне значення $\chi_{||}/\chi_{\perp}$ (при цьому $\chi_{||} > \chi_{\perp}$). В (ac) - площини ($H\perp b$) не виявлено ніяких істотних відмінностей в магнітній поведінці досліджуваної системи. Найбільш вірогідне пояснення аксіальної магнітної анізотропії пов'язано з симетрією g -тензора для іона V^{4+} в квадратно-пірамідальному оточенні.

Головною особливістю кривих $\chi(T)$ для напрямку магнітного поля уздовж a , b , c - осей є наявність максимуму при $T_{\text{max}} = 14,0 \pm 0,1 \text{ K}$ (за визначенням, температура, при якій $d\chi/dT = 0$). Наявність максимуму на температурній залежності магнітної сприйнятливості є характерною ознакою для низьковимірних систем. Відповідно до результатів роботи [48], температурне положення T_{max} і амплітуда максимуму χ_{max} не залежать від магнітного поля у випадку АФМ ланцюжка, в той час як для ФМ ланцюжка T_{max} та χ_{max} мають

польову залежність. Оскільки при дослідженні температурної залежності магнітної сприйнятливості $\beta\text{-TeVO}_4$ в інтервалі полів 0,001-0,1 Т положення максимуму і його амплітуда залишалися незмінними з високою експериментальною точністю, то можна говорити про антиферромагнітну природу взаємодії в ланцюжку в досліджуваній сполуці.

Для опису особливостей магнітної сприйнятливості кристала $\beta\text{-TeVO}_4$ при високих температурах (вище 130 К), був проведений аналіз магнітної сприйнятливості, використовуючи закон Кюрі-Вейса $\chi(T) = C/(T - \theta)$ з двома незалежними параметрами - константа Кюрі C і температура Кюрі-Вейса θ . На рисунку 3.2 представлена температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ і пунктирною лінією показаний результат розрахунку за законом Кюрі-Вейса (2.2) з ефективними параметрами зазначеними в таблиці 3.1. Температурно-незалежний внесок χ_0 був дуже малий.

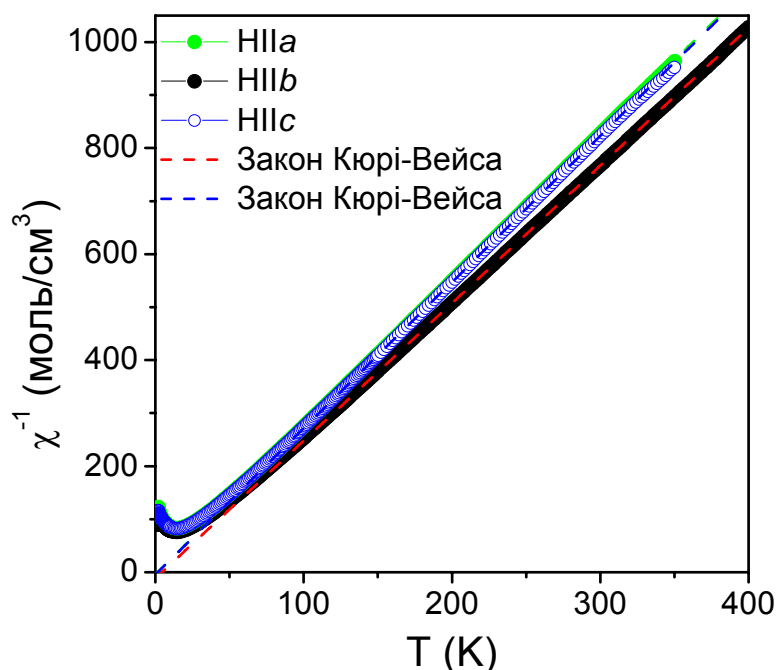


Рис. 3.2 Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ ($H = 200$ Е). Пунктирними лініями показано результат розрахунку $\chi^{-1}(T)$, використовуючи закон Кюрі-Вейса.

Орієнтація поля	C ($\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$)	θ (К)	g -фактор іона V^{4+} , що розрахований з C
$H b$	0,3852	+4,418	2,027
$H a$ ($H\perp b$)	0,3609	+1,598	1,962
$H c$ ($H\perp b$)	0,3623	+1,658	1,965

Табл. 3.1. Ефективні магнітні параметри, отримані в рамках моделі Кюрі-Вейса.

Для орієнтації магнітного поля $H||b$ отримана величина константи Кюрі $C_b = 0,3852 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ та позитивна температура Кюрі-Вейса $\theta_b \approx 4,42 \text{ К}$. Для магнітних полів в (ac) -площині ($H\perp b$) отримано $C_a = 0,3609 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ і $\theta_a \approx 1,6 \text{ К}$ ($H||a$) та $C_c = 0,3623 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ і $\theta_c \approx 1,66 \text{ К}$ ($H||c$). Відзначимо, що отримані константи Кюрі добре узгоджуються з теоретично розрахованою величиною $C_{\text{теор}} = 0,3751 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ для спіна $S = \frac{1}{2}$ з $g = 2$, що підтверджує наявність тільки одного іона V^{4+} в формульній одиниці.

Компоненти g -тензора іона V^{4+} , що розраховані за формулою (2.5), мають аксіальну симетрію (див. табл. 3.1). Відповідно до [122] очікувана анізотропія g -фактора для іона V^{4+} у квадратно-пірамідальному оточенні кисню дорівнює 1,94-1,98. Таким чином, можна зробити висновок, що компоненти g -тензора (g_{\perp} , g_{\parallel}) знаходяться в задовільній згоді з літературними даними. Той факт, що вісь b є виділеним напрямком кристала, може бути оскаржений наявними кристалографічними даними щодо просторової орієнтації пірамід VO_5 . Вершини пірамід (короткий $V-O_{\text{ар}}$ зв'язок) розташовані вздовж кристалографічної вісі a . Для того, щоб внести ясність у це питання, необхідно додатково виконати розрахунки електронної структури з метою визначення реальної просторової орієнтації $3d$ -орбіталей магнітних іонів ванадію в кристалічній структурі $\beta\text{-TeVO}_4$.

Позитивні значення температур Кюрі-Вейса (4,42 К і 1,6 К) вказують або на можливий домінуючий ФМ характер взаємодії в ланцюжку невеликої амплітуди або на суму АФМ і ФМ взаємодій з майже однаковими величинами ($J_{\text{ФМ}} > J_{\text{АФМ}}$). Однак при низьких температурах залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ різко

зменшується, що говорить про домінування АФМ характеру взаємодій спінової системи.

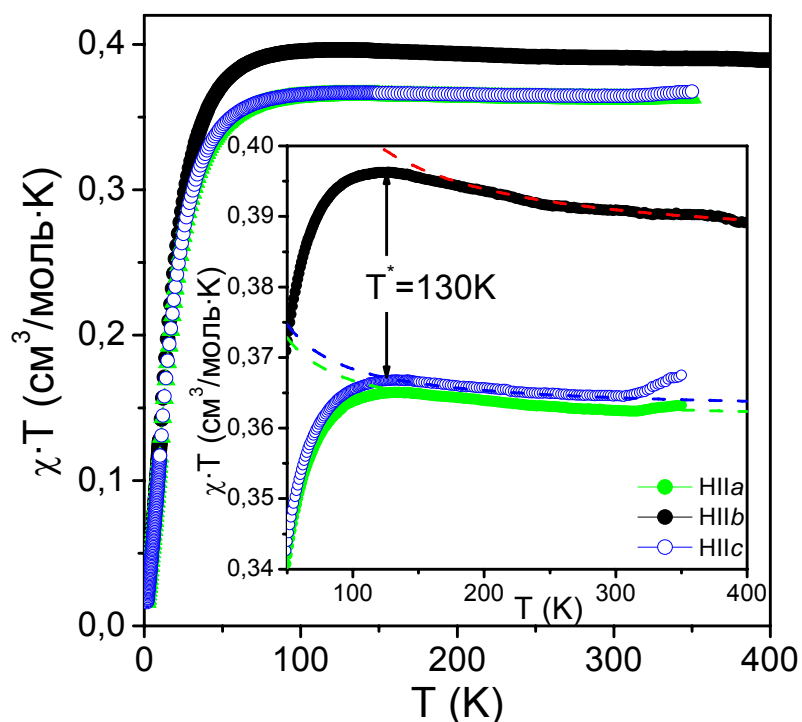


Рис. 3.3 Температурна залежність добутку $\chi(T) \cdot T$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$. На вставці показано високотемпературна частина $\chi(T) \cdot T$. Пунктирними лініями показано результат розрахунку, використовуючи закон Кюрі-Вейса з параметрами, що представлені в таблиці 3.1.

Особливості високотемпературної поведінки кристала $\beta\text{-TeVO}_4$ проявляються більш помітно на температурній залежності добутку $\chi(T) \cdot T$, представленої на рис. 3.3. Температурна залежність добутку $\chi(T) \cdot T$ явно вказує на слабкі спін-спінові кореляції феромагнітного знаку в області високих температур, аж до $T = 130 \text{ K}$. Величина $\chi(T) \cdot T$ монотонно зростає зі зниженням температури і досягає максимуму при $T = 130 \text{ K}$. При подальшому зниженні температури $\chi(T) \cdot T$ різко зменшується, що говорить про розвиток значних антиферомагнітних спін-спінових кореляцій між магнітними центрами. Таким чином, широкий кросовер при $T_{\text{cross}} \approx 130 \text{ K}$ розділяє два різноманітних магнітних режими: високотемпературний з феро- і низькотемпературний з переважаючими

антиферромагнітними спін-спіновими кореляціями. Такий сценарій можливий або для АФМ/ФМ лінійного ланцюжка ($J_{\text{ФМ}} > J_{\text{АФМ}}$), або при більш складній топології обмінних взаємодій в одновимірній спіновій системі.

Таким чином, розрахункові криві $\chi(T)$ в рамках простої моделі (закон Кюрі-Вейса) досить добре збігаються з експериментальними даними в області високих температур $T > 130$ К (див. рис. 3.2 і 3.3). Слід зазначити, що закон Кюрі-Вейса не може пояснити суттєве відхилення експериментальної кривої $\chi(T) \cdot T$ нижче $T = 130$ К

3.2. Особливості низькотемпературної поведінки магнітної сприйнятливості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$

Квазі-1D спінові системи зазвичай характеризуються дуже низькими значеннями температур магнітного впорядкування, тому докладне дослідження низькотемпературної поведінки досліджуваного об'єкту є актуальною науковою задачею. На малюнку 3.4 представлена температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ в температурному інтервалі від 1,9 К до 6 К в магнітному полі $H = 50$ Е уздовж кристалографічних осей a , b , c [20]. Магнітна сприйнятливість $\chi_b(T)$ завжди перевершує по амплітуді дві інші $\chi_a(T)$ і $\chi_c(T)$, що майже збігаються. Як видно з рисунку, на температурній залежності магнітної сприйнятливості в слабких магнітних полях (0-50 Е) чітко спостерігається наявність трьох магнітних аномалій при температурах порядку 4,65 К, 3,28 К і 2,26 К. Ці аномалії краще видні на похідній $d\chi/dT$ як функції температури, що показана на вставці рисунка 3.4. Виявлені особливості можуть бути інтерпретовані як каскад магнітних фазових перетворень в квазіодновимірній спіновій системі при температурах $T_N(0)$, $T^{\text{II}}(0)$, $T^{\text{III}}(0)$, відповідно. З огляду на суттєві антиферромагнітні спін-спінові кореляції в низькотемпературній області, можна прийти до висновку, що в досліджуваній сполуці при $T_N(0) = 4,65 \pm 0,02$ К відбувається магнітний фазовий перехід в антиферромагнітну впорядковану фазу з подальшими її модифікаціями при

температурах $T^{\text{II}}(0) = 3,28 \pm 0,02$ К і $T^{\text{III}}(0) = 2,26 \pm 0,02$ К. Наявність серії декількох фазових переходів в низькотемпературній області в квазіодновимірних магнітних системах вказує на складну поетапну перебудову спінової структури у ланцюжку [123, 19].

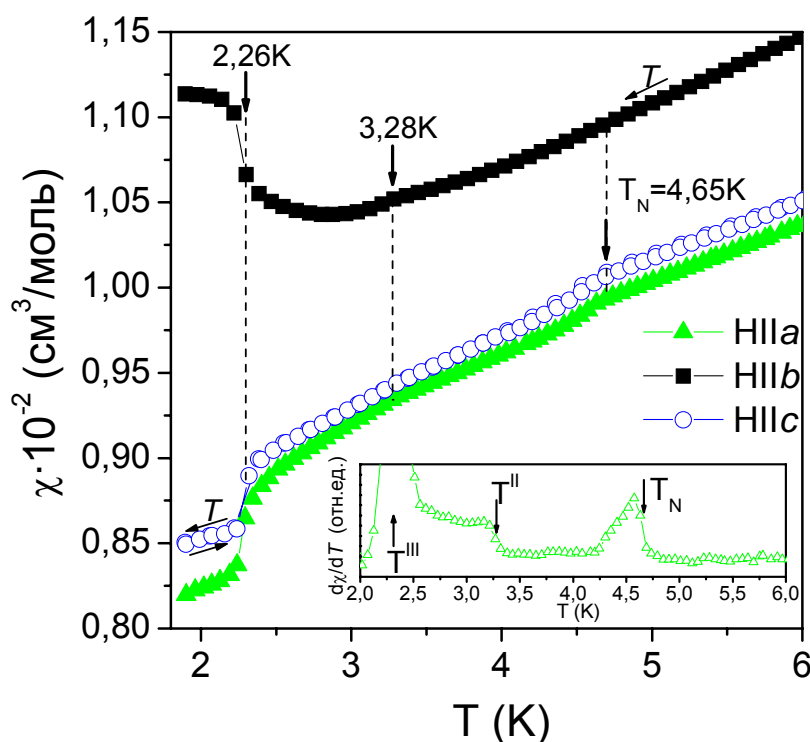


Рис. 3.4 Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в діапазоні температур 1,9-6 К при $H = 50$ Е уздовж трьох кристалографічних напрямків.

Перші два фазових переходи при $T^{\text{II}}(0)$ і $T_N(0)$ виглядають як злам на кривій $\chi(T)$. Для двох орієнтацій $H \perp b$ більш яскраво виражена особливість при T_N , тоді як для $H \parallel b$ чіткіше проглядається злам на кривій $\chi(T)$ при T^{II} . На відміну від перших двох, третій фазовий перехід при T^{III} на кривій $\chi(T)$ має форму різкого стрибка помітної амплітуди з температурною шириною $\Delta T \approx 0,10$ К. З ростом температури при T^{III} відбувається різке зростання амплітуди магнітної сприйнятливості для $H \parallel b$ і різке спадання - для $H \perp b$. Для того, щоб перевірити наявність можливого температурного гістерезису були проведені дослідження $\chi(T)$ в режимах зростання і зменшення температури. На рисунку 3.4 для орієнтації $H \parallel c$ показано

дві отримані криві $\chi(T)$, які повністю збігаються, що підтверджує відсутність будь-якого помітного гістерезису по температурі для всіх переходів.

Таким чином, в низькотемпературній області спостерігається така ж аксіальна симетрія магнітних властивостей як в розділі 3.1.

3.3. Намагніченість монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ у помірних та сильних магнітних полях

Вимірювання намагніченості в сильних магнітних полях може дати корисну інформацію про процеси намагнічування квазіодновимірного антиферромагнетика. Польові залежності намагніченості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в діапазоні полів до 5 Тл отримані на СКВІД-магнітометрі MPMS-5XL і в імпульсних магнітних полях до 30 Тл, використовуючи можливості лабораторії сильних магнітних полів, м.Дрезден, Німеччина.

На рисунку 3.5 показані польові залежності намагніченості $M(H)$ монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ в магнітних полях, спрямованих уздовж вісі b , виміряних при декількох фіксованих температурах від 2 до 50 К. Криві $M(H)$ при $H||b$, так само як і для двох інших орієнтацій магнітного поля, показують лінійне зростання намагніченості (пропорційно прикладеному магнітному полю). Лінійний режим зростання намагніченості добре зберігається як у парамагнітному, так і в магнітовпорядкованому стані кристала нижче T_N . Якоїсь залишкової намагніченості при $H = 0$ не виявлено.

З ізотермічної намагніченості в магнітних полях 0-5 Тл при різних фіксованих температурах 2-50 К були отримані значення диференційної магнітної сприйнятливості $\left(\frac{dM(T)}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$, які можна порівняти з магнітними даними, що представлені на рис. 3.1. Дані $M(H)|_{T=\text{const}}$ (символи) і $\chi(T)|_{H=\text{const}} \cdot H$ (лінії) збігаються в межах похибки (див. рис. 3.5).

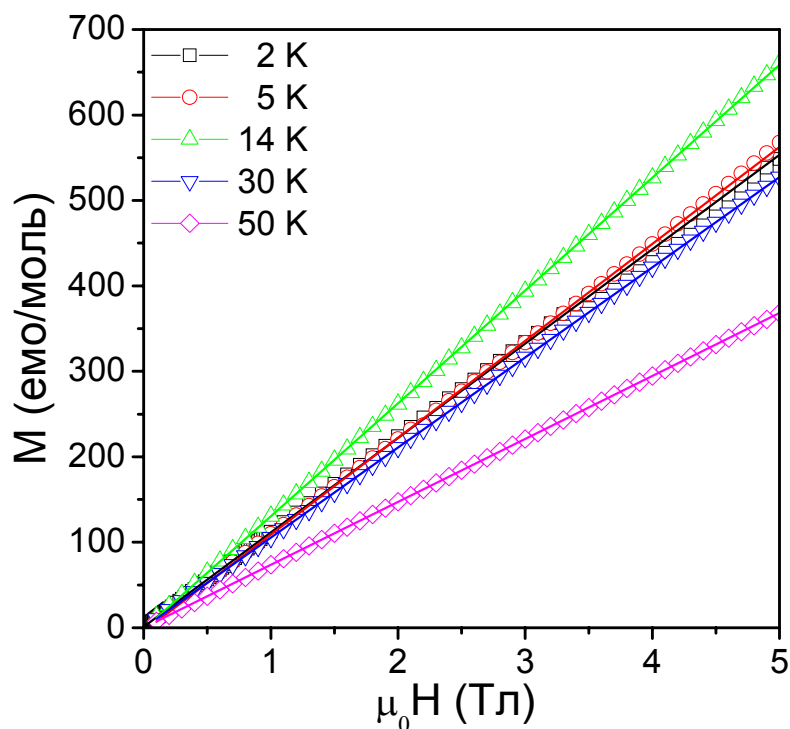


Рис. 3.5 Польові залежності молярної намагніченості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ при фіксованих температурах в інтервалі 2 – 50 K ($H||b$).

На рисунку 3.6 показана серія низькотемпературних польових залежностей нормованої ізотермічної намагніченості M/M_{sat} , що отримана в імпульсному магнітному полі до 30 Тл ($T = 1,4 - 4,65$ К; $H||c$). При фіксованій температурі спостерігається лінійне зростання намагніченості в полях до ~ 15 Тл. При $H > 15$ Тл лінійність порушується, намагніченість зростає нелінійно і досягає насичення у полі $\sim 21,4$ Тл. В магнітному полі 18,5 Тл виявлений злам на кривих намагніченості, який пов'язаний з магнітним фазовим переходом. При $H > 21,4$ Тл намагніченість насичення M_{sat} точно дорівнює $1\mu\text{В/моль}$ іонів V^{4+} , що і очікується для чисто спінового стану іона V^{4+} зі спіном $S = 1/2$ і $g = 2$. У полях від 0 до 5 Тл криві $M(H)|_{T=\text{const}}$, отримані на СКВІД-магнітометрі і в імпульсних магнітних полях, при однакових температурах вимірювання повністю збігалися, що підтверджує високу точність калібрування обох установок.

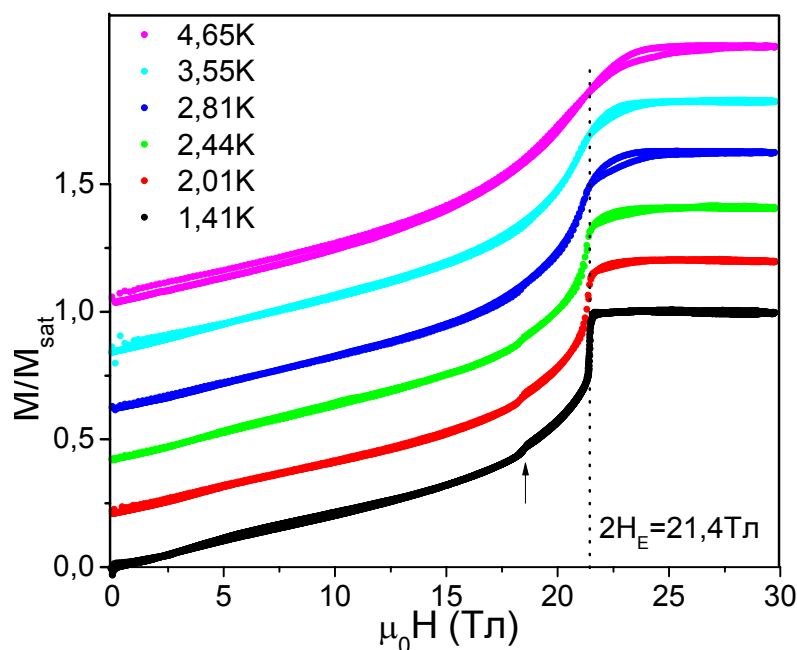


Рис. 3.6 Низькотемпературні польові залежності нормованої намагніченості M/M_{sat} монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ у імпульсному магнітному полі $H||c$. Криві зміщені еквідистантно по вертикальній осі.

Таким чином, експериментально виявлено обмінне поле насичення спінової $S = \frac{1}{2}$ системи, що дорівнює $2H_E = 21,4 \pm 0,1$ Тл.

3.4. Аналіз магнітної сприйнятливості за допомогою різних одновимірних моделей

При попередньому аналізі температурної залежності магнітної сприйнятливості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$, магнітні властивості даної сполуки повинні проявляти характерні особливості притаманні для квазіодновимірних спінових $S = \frac{1}{2}$ систем. Як було показано, використовуючи закон Кюрі-Вейса, однозначно встановити природу магнітних взаємодій (знак і середню величину обміну між іонами V^{4+}) і пояснити магнітну поведінку досліджуваного зразку в низькотемпературній області досить складно, що вимагає залучення інших модельних уявлень.

Для досягнення даної мети було проведено аналіз магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ в широкій області температур в рамках декількох мікроскопічних моделей: однорідний ланцюжок з однорідною обмінною взаємодією ФМ або АФМ знака між найближчими спінами; модель спінового ланцюжка з двома конкуруючими обмінами J_1 (взаємодія між найближчими сусідами в ланцюжку) і J_2 (взаємодія між наступними за найближчими сусідами) - так звана, 1D J_1 - J_2 – модель.

3.4.1. Однорідний ланцюжок спінів $S=1/2$

В даному розділі представлені результати аналізу температурної залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала β -TeVO₄, використовуючи класичну модель Боне-Фішера, що описує магнітну поведінку спінового $S = 1/2$ ланцюжка з однорідною обмінною взаємодією або АФМ, або ФМ знака [20].

Для опису магнітної поведінки спінового $S = 1/2$ ланцюжка з однорідною ізотропною АФМ (ФМ) обмінною взаємодією використовують гамільтоніан

$$\hat{H}_{1D} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z \quad (3.1)$$

де J - константа обмінної взаємодії між сусідніми спінами \vec{S}_i і \vec{S}_{i+1} . Для $J < 0$ маємо випадок однорідного ланцюжка з ФМ обміном, $J > 0$ отримуємо однорідний АФМ ланцюжок. Зауважимо, що в цьому гамільтоніані враховуються взаємодії тільки між найближчими сусідами. Вибір такої одновимірної моделі обумовлений перш за все тією обставиною, що в обох випадках спостерігається максимум магнітної сприйнятливості для певного J .

Як обговорювалося в розділі 1.1, в разі однорідного ФМ ланцюжка максимум магнітної сприйнятливості χ_{\max} і його температурне положення T_{\max} повинні проявляти сильну залежність від величини прикладеного магнітного поля [48]. Оскільки в експериментах в полях до 1 кЕ такого ефекту не виявлено, а амплітуда і температурне положення максимуму залишалися незмінними з

високою експериментальною точністю, то випадок ФМ взаємодії в однорідному ланцюжку не розглядається.

У разі однорідного ланцюжка спінів $S = 1/2$ з АФМ обмінною взаємодією ($J > 0$ для гамільтоніана (3.1)) відповідно роботам [48, 51] максимум магнітної сприйнятливості χ_{\max} і його температурне положення T_{\max} не залежать від величини магнітного поля і пов'язані з величиною обмінної J_{1D} двома наступними виразами:

$$T_{\max} = 0,640851 \cdot J_{1D} / k_B \quad (3.2)$$

$$\chi_{\max} = 0,146926 \cdot N g^2 \mu_B^2 / J_{1D} \quad (3.3)$$

Використовуючи вирази (3.2), (3.3) і експериментально отримані значення $T_{\max} = 14$ К і χ_{\max} для $H \parallel a, b, c$ легко отримати оцінку усередненої величини антиферромагнітного зв'язку в ланцюжку $J_{1D} / k_B \approx 21,8$ К і значення компонент спектроскопічного розщеплення іонів V^{4+} $g \approx (2,188; 2,285; 2,196)$.

Для опису експериментальних даних в широкому діапазоні температур магнітна сприйнятливість монокристалу β -TeVO₄ була представлена у вигляді суми двох складових:

$$\chi(T) = \chi_{1D}(T) + \chi_{\text{тип}} \quad (3.4)$$

де $\chi_{1D}(T)$ – магнітний вклад антиферромагнітних ланцюжків спінів $S = 1/2$, а $\chi_{\text{тип}}$ – температурно-незалежний вклад в магнітну сприйнятливості системи, що зв'язаний з діамagnetизмом, ван-Флековським парамагнетизмом и т.д.

Температурна залежність $\chi_{1D}(T)$ для однорідного антиферромагнітного ланцюжка спінів $S = 1/2$ з ізотропним обміном J у широкому інтервалі температур може бути представлена виразом [48, 124]:

$$\chi_{1D}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075236x^2}{1 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3} \quad (3.3)$$

де $x = J / k_B T$, k_B – постійна Больцмана, N_A – число Авогадра, μ_B – магнетон Бора, g – g -фактор спектроскопічного розщеплення іона V^{4+} .

Один з основних наслідків цієї одновимірної спінової моделі має на увазі, що високотемпературна поведінка магнітної сприйнятливості буде добре

підкоряться закону Кюрі-Вейса з антиферромагнітною температурою $\theta = -\frac{1}{2}J$. Використовуючи величину АФМ обміну $J_{1D}/k_B \approx 21,8$ К, та визначені з експериментальних даних T_{\max} і χ_{\max} , можна оцінити температуру Кюрі як $\theta \approx -10,9$ К, що знаходиться в протиріччі з експериментально отриманими значеннями температури Кюрі-Вейса (див. табл.3.1). Для того, щоб краще узгодити теорію з експериментом в високотемпературній області використано додатковий температурно-незалежний параметр $\chi_{\text{ТТР}}$ з невеликим негативним значенням. Вибране значення $\chi_{\text{ТТР}} = -2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ було фіксоване для трьох напрямків магнітного поля і є близьким до величини діамагнітного внеску для монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$. Використання $\chi_{\text{ТТР}}$ слабо впливає на стан і амплітуду максимуму розрахункової кривої магнітної сприйнятливості (рис.3.7).

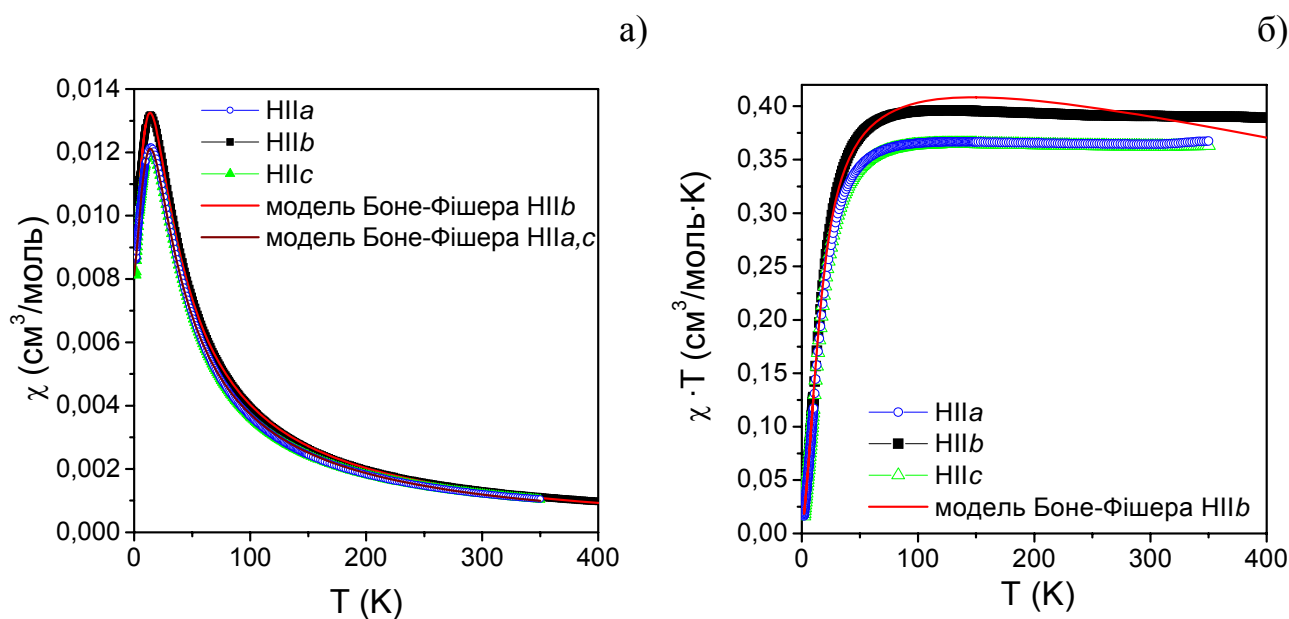


Рис. 3.7 Температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ (а) та добутку $\chi(T) \cdot T$ (б) монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ уздовж трьох кристалографічних напрямків a , b , c ($H = 200$ E). Суцільними лініями представлено результат розрахунку в рамках моделі Боне-Фішера з параметрами, зібраними в таблиці 3.2.

Використовуючи вирази (3.4) та (3.5), методом найменших квадратів отримані параметри найкращого опису ($J_{a,b,c}$, $g_{a,b,c}$) магнітної сприйнятливості монокристалу β -TeVO₄ для трьох кристалографічних напрямків. Найкращі параметри підгонки експериментальних даних в діапазоні 5-400 К представлено в таблиці 3.2, а розрахункові криві представлені суцільними лініями на рисунку 3.7. Таким чином, запропонована модель однорідного ланцюжка спінів $S = \frac{1}{2}$ з середнім значенням ізотропного АФМ обміну $\langle J_{1D}/k_B \rangle \approx 21,4 \pm 0,2$ К добре узгоджується з експериментальними кривими в усьому температурному інтервалі (див. рис.3.7).

Напрямок поля	J_{1D}/k_B (К)	g	$\chi_{\text{ГПР}}$ ($\times 10^{-4}$ см ³ моль ⁻¹)
$H \parallel b$	21,20	2,280	-2,5
$H \parallel a$ ($H \perp b$)	21,41	2,185	-2,5
$H \parallel c$ ($H \perp b$)	21,56	2,200	-2,5

Табл. 3.2. Ефективні магнітні параметри, що отримані в рамках моделі Боне-Фішера $\chi(T) = \chi_{1D}(T) + \chi_{\text{ГПР}}$ в діапазоні 5-400 К.

Найбільш важливими висновками, які випливають із проведеного аналізу, є: 1) показано, що досліджувана сполука β -TeVO₄ демонструє яскраво виражену поведінку квазі-1D антиферромагнетика з температурою упорядкування $T_N = 4,65$ К. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для трьох кристалографічних напрямків має максимум при $T_{\text{max}} = 14$ К, при цьому його температурне положення і амплітуда сприйнятливості не залежить від величини магнітного поля; 2) Температурна залежність магнітної сприйнятливості кристала β -TeVO₄ задовільно описується в рамках моделі Боне-Фішера для однорідного антиферромагнітного ланцюжка спінів $S = \frac{1}{2}$ з ізотропним обміном J . Оцінка

величини антиферромагнітного внутрішньоланцюжкового обміну дорівнює $J_{1D}/k_B=21,4$ К незалежно від вибору кристалографічного напрямку.

Незважаючи на гарну згоду теорії з експериментом залишаються невирішеними кілька питань: 1) спостерігаються невеликі відхилення теорії в високотемпературній області (див. рис. 3.7 (б)), які, мабуть, пов'язані з більш складною топологією ізотропних обмінних взаємодій в ланцюжку; 2) отримані значення g -факторів в рамках одновимірної моделі Боне-Фішера (див. табл. 3.2) мають трохи завищену величину у порівнянні з результатами аналізу (закон Кюри-Вейса) у високотемпературній області (див. табл. 3.1).

3.4.2. Одновимірна J_1 - J_2 модель

В даному розділі представлені основні результати аналізу магнітних властивостей квазіодновимірної спінової системи β -TeVO₄ із залученням одновимірної J_1 - J_2 моделі [23]. Ускладнення магнітної моделі в порівнянні з однорідним антиферромагнітним ланцюжком спінів $S = 1/2$ з ізотропним обміном J обумовлено, перш за все, структурними передумовами аналізу можливої більш складної топології обмінних зв'язків, а також необхідністю більш точно відтворити всі особливості магнітної поведінки кристала β -TeVO₄ в високотемпературній області та уточнити значення g -фактора спектроскопічного розщеплення іона V⁴⁺.

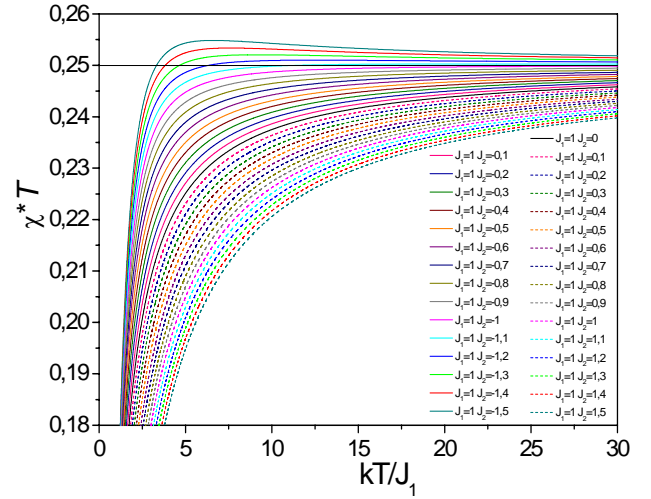
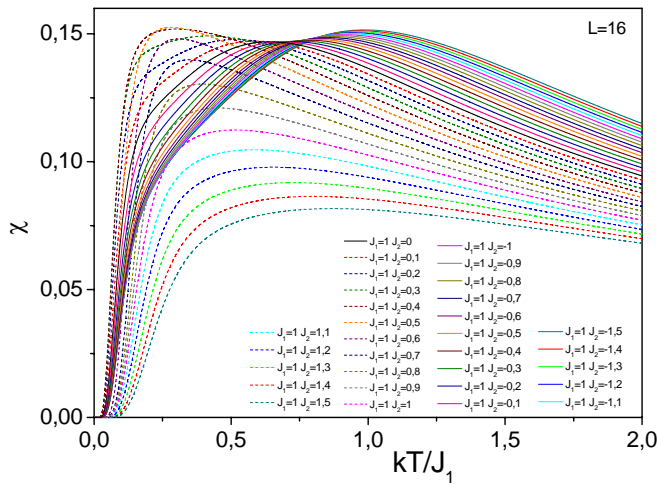
Для реалізації поставлених цілей, спочатку були вивчені всі закономірності трансформації характерних властивостей (амплітуди χ_{\max} і температурного положення максимуму T_{\max} магнітної сприйнятливості $\chi(T)$) для одновимірної ізотропної J_1 - J_2 моделі в залежності від знака і величини відношення амплітуд двох взаємодій J_1 і J_2 . Гамільтоніан для зигзагоподібного спінового ланцюжка з урахуванням обміну $J_{NN} = J_1$ між найближчими магнітними іонами і $J_{NNN} = J_2$ для обміну з наступним за найближчим сусідом може бути представлений як

$$\hat{H} = J_1 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} - g\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z \quad (3.6),$$

де \vec{S}_i - оператор спіна $S=1/2$, g – фактор спектроскопічного розщеплення іона V^{4+} і μ_B – магнетон Бора. Інтенсивне теоретичне вивчення такого гамільтоніана показало, що зигзагоподібний ланцюжок може мати велике різноманіття фаз в нульовому магнітному полі в залежності від співвідношення амплітуд і знаків взаємодій. Так, наприклад, при $J_2 = 0$ система еквівалентна однорідному (АФМ $J_1 > 0$ або ФМ $J_1 < 0$) гейзенбергівському ланцюжку з безщілинним спектром збудження [9, 125]. У випадку двох антиферомагнітних обмінів J_1 і J_2 ($J_1, J_2 > 0$) основним станом системи є спінова рідина; при подальшому збільшенні J_2 при значенні $\alpha = J_2/J_1 \approx 0,24$ відбувається перехід в димерну фазу з відкриттям щілини в спектрі збуджень [3, 126]. У межі $J_2/J_1 \rightarrow \infty$ система перетворюється в пару пов'язаних один з одним гейзенбергівських ланцюжків [73]. У випадку обмінів різного знака – феромагнітного J_1 ($J_1 < 0$) і антиферомагнітного J_2 ($J_2 > 0$) – основний стан буде феромагнітним $-0,25 < \alpha < 0$ і мати неспіввимірну фазу з $S_{tot} = S_{tot}^z = 0$ при $\alpha < -0,25$ [74, 80]. Беручи до уваги той факт, що в високотемпературній області магнітна сприйнятливості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ демонструє наявність слабких феромагнітних спін-спінових кореляцій, то в рамках ізотропної J_1 - J_2 моделі це можливо тільки в двох випадках обмінів різного знака: 1) $J_1 < 0$, $J_2 > 0$ і $|J_1| > J_2$ та 2) $J_1 > 0$, $J_2 < 0$ і $|J_2| > J_1$. На цих двох випадках і було сконцентровано увагу при аналізі кривих температурної залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ для різноманітних співвідношень між J_1 та J_2 .

Для розрахунку магнітних характеристик була використана програма, розроблена S. Schäfer (Університет d'Aix-Marseille, Марсель, Франція). Програма дозволяє для відносно невеликого числа магнітних вузлів ($N = 12, 14, 16$) шляхом повної діагоналізації отримати точне рішення задачі температурної залежності магнітної сприйнятливості та намагніченості одновимірної системи для певного співвідношення між J_1 і J_2 . Таким чином, була відновлена еволюція серії кривих $\chi(T)$ та $\chi(T) \cdot T$, що представлені на рисунку 3.8, для двох випадків: а) для АФМ взаємодії між найближчими сусідами $J_1 > 0$ і $-1,5 < J_2/J_1 < 1,5$; б) для АФМ взаємодії

a)



б)

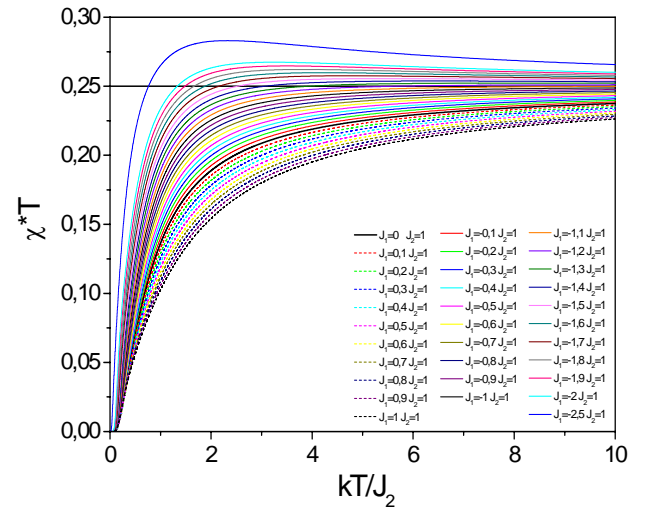
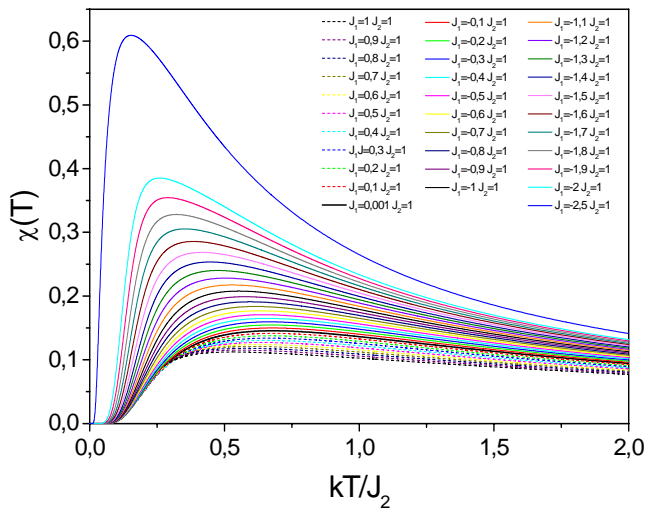
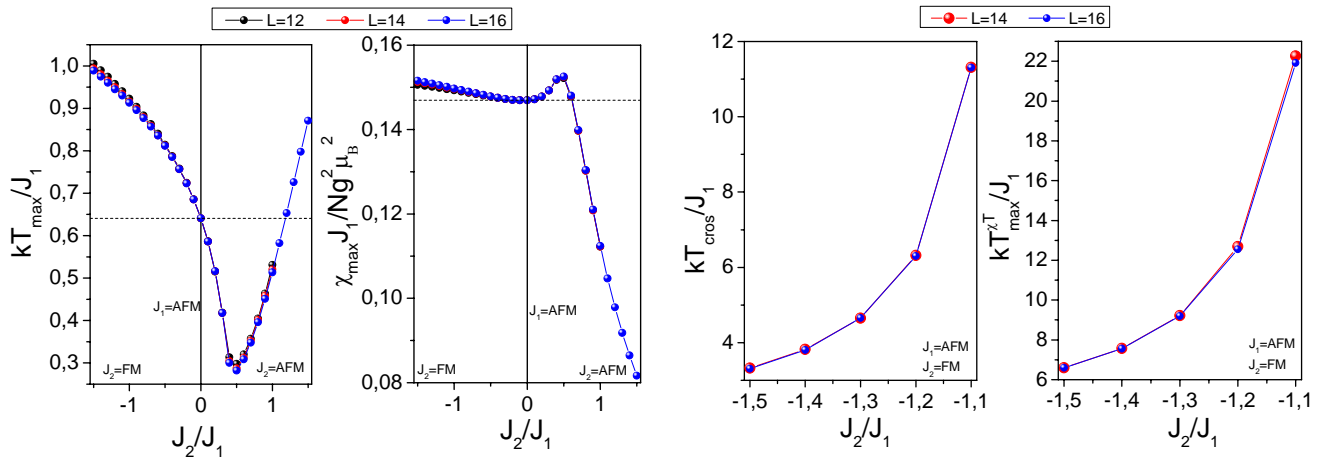


Рис. 3.8 Температурні залежності магнітної сприйнятливості та добутку $\chi(T) \cdot T$: а) для АФМ взаємодії між найближчими сусідами $J_1 > 0$ і $-1,5 < J_2/J_1 < 1,5$; б) для АФМ взаємодії між наступними за найближчими сусідами $J_2 > 0$ і $-2,5 < J_1/J_2 < 1$. Температурна шкала нормована на амплітуду J_1 і J_2 для (а) і (б), відповідно .

між наступними за найближчими сусідами $J_2 > 0$ і $-2,5 < J_1/J_2 < 1$. Температурна шкала нормована на амплітуду J_1 і J_2 для (а) і (б), відповідно. Розрахунки проводилися з дискретним кроком зміни обміну $\Delta = 0,1$. Крім того, також була можливість ускладнити задачу розрахунку і врахувати всі можливі обмінні шляхи, що існують в кристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ і мають ненульову амплітуду (див. позначення в роботі [127]). Добре відомо, що цей метод розрахунку має обмежену точність при низьких температурах у порівнянні з результатом для нескінченного ланцюжка, що обумовлено можливістю комп'ютера оперувати тільки з невеликим числом вузлів. Але це ніяк не позначилося на результаті розрахунку в області максимуму $\chi(T)$ і вище. Порівняння розрахункових кривих для $N = 12, 14, 16$ на рисунку 3.9 показало, що амплітуда і температурне положення максимуму $\chi(T)$ добре збігаються незалежно від числа вузлів. Використовуючи ці криві, побудовані залежності нормованої температури максимуму, нормованої амплітуди, температури T_{cross} з рівням $1/4$ на $\chi(T) \cdot T$ і температури максимуму $T_{\text{max}}^{\chi T}$ на кривій $\chi(T) \cdot T$ як функції відношення J_2/J_1 (а) і J_1/J_2 (б) (див. рис. 3.9)

Використовуючи залежність $T_{\text{max}}(J_1/J_2)$ можна завжди підібрати пару амплітуд J_1 і J_2 так, щоб максимум $\chi(T)$ збігався з експериментальним значенням 14 К. Додатковим критерієм вибору певної пари амплітуд J_1 і J_2 було відтворення всіх особливостей температурної залежності $\chi(T) \cdot T$ при $T \geq 50$ К, таких як T_{cross} і $T_{\text{max}}^{\chi T}$ та характерний феромагнітний спад $\chi(T) \cdot T$ із зростання температури. Використовуючи ці два критерії, можна легко знайти, що одна пара параметрів $J_1/k_B = 14,57$ К і $J_2/k_B = -18,95$ К ($g_b = 2,19$; $g_{a,c} = 2,10$) для одновимірної J_1 - J_2 моделі, що дає відношення $-J_2/J_1 \approx 1,3$, може достатньо добре відтворити поведінку $\chi(T) \cdot T$ при $T \geq 50$ К і дати близьке значення феромагнітної температури Кюрі $\theta_{\text{FM}} = 1/2 |J_1 + J_2| = 2,2$ К. Однак при цьому амплітуда максимуму χ_{max} , розташованого на $T_{\text{max}} = 14$ К, буде сильно відрізнятися від експериментально спостережуваного. Таким чином, випадок антиферомагнітного обміну J_1 як взаємодії між найближчими сусідами в зигзагоподібному спіновому ланцюжку не підходить у випадку $\beta\text{-TeVO}_4$.

a)



б)

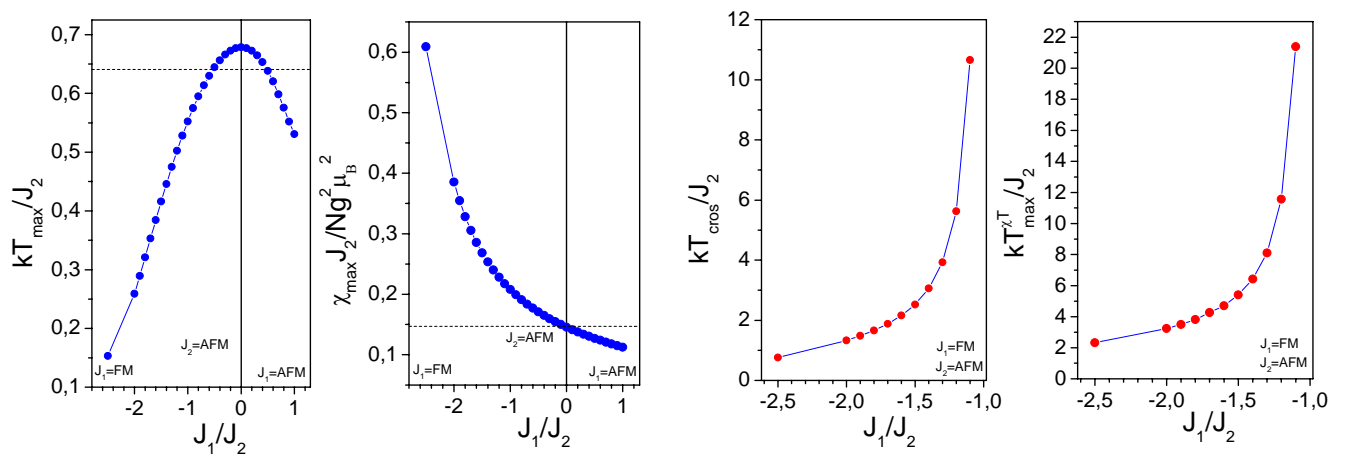


Рис. 3.9 Залежності нормованої температури максимуму, нормованої амплітуди, температури перетину з рівнем $1/4$ на $\chi(T) \cdot T$ і температури максимуму на кривій $\chi(T) \cdot T$ як функції відношення J_2/J_1 (а) і J_1/J_2 (б). На рисунку (а) представлені криві, що отримані для числа вузлів – $N = 12, 14, 16$.

Чудовий збіг модельних розрахунків для J_1 - J_2 моделі з експериментальними даними в усьому діапазоні температур отримано в разі ФМ взаємодії між найближчими сусідами для наступної пари параметрів: $J_1/k_B = -38,33$ К і $J_2/k_B = 29,48$ К ($g_b=2,07$; $g_{a,c}=1,99$). Суцільними лініями на рисунку 3.10 показані розрахункові криві в рамках одновимірної J_1 - J_2 моделі. На відміну від опису в рамках однорідного антиферромагнітного спінового ланцюжка з ізотропним J , використання J_1 - J_2 моделі дозволило не тільки з високою точністю відтворити положення і амплітуду максимуму магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ при $T_{\max} = 14$ К, але й набагато краще описати всі особливості магнітної поведінки монокристалу β -TeVO₄ в високотемпературній області (див. рис. 3.10).

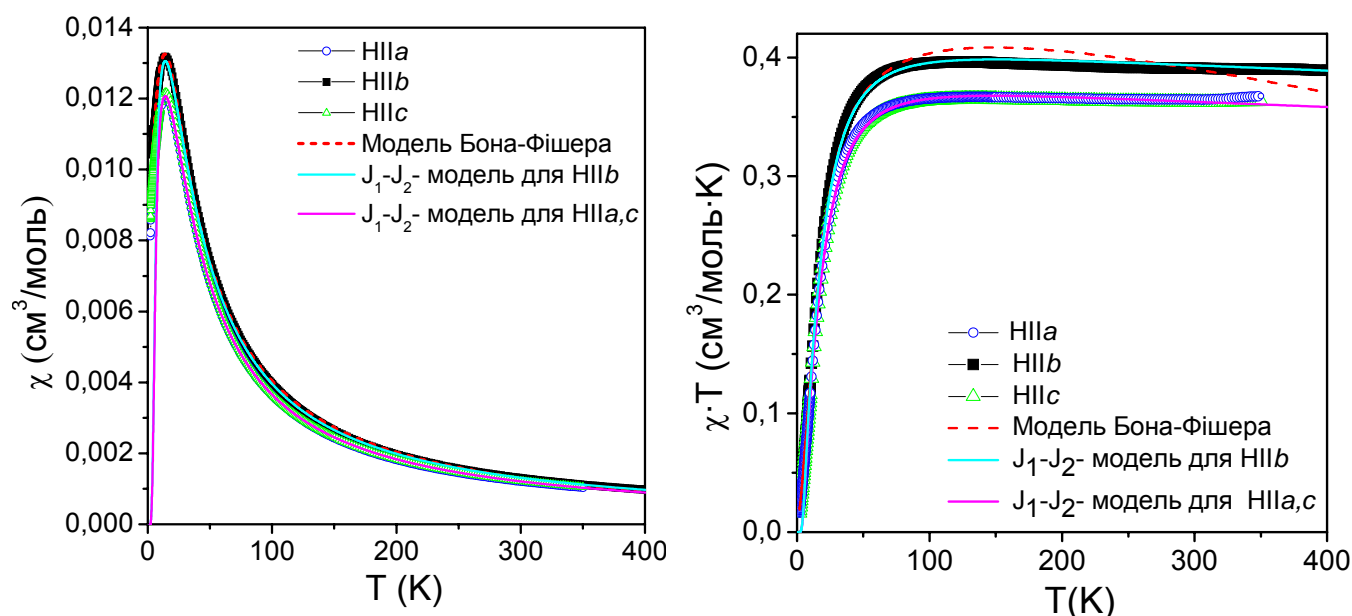


Рис. 3.10 Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ (а) і добутку $\chi(T) \cdot T$ (б) монокристалу β -TeVO₄ в температурному інтервалі 2-400 К. Символами позначені експериментальні дані $\chi(T)$ для напрямку магнітного поля уздовж трьох кристалографічних осей. Пунктирною лінією показано найкращий результат опису для $H||b$, використовуючи модель однорідного антиферромагнітного гейзенберґівського спінового ланцюжка (див. рис. 3.7). Суцільними лініями представлені розрахунки J_1 - J_2 моделі з параметрами $J_1/k_B = -38,33$ К і $J_2/k_B = 29,48$ К ($g_b=2,07$; $g_{a,c}=1,99$).

Незважаючи на схожість магнітних властивостей J_1 - J_2 моделі в низькотемпературній області (особливо в районі максимуму $\chi(T)$) з поведінкою однорідного антиферромагнітного спінового ланцюжка, конкуренція двох обмінів J_1 і J_2 різного знака майже однаковою амплітудою проявляється у вигляді слабких сумарних ферромагнітних спін-спінових кореляцій при високих температурах, що узгоджується з експериментальними величинами температури Кюрі-Вейса $\theta_{\text{FM}} = 4,4; 1,6$ К для різних орієнтацій магнітного поля. Крім того, отримані оцінки компонент g -фактору для іона V^{4+} ($g_b=2,07$; $g_{a,c}=1,99$) в рамках одновимірної J_1 - J_2 моделі добре узгоджуються з даними спектральних досліджень (1,99; 1,94). Помітну відмінність в точності опису в порівнянні з попередньою моделлю можна знати тільки на температурній залежності добутку $\chi(T) \cdot T$, порівнюючи суцільну і пунктирну лінію (модель Боне-Фішера для $H||b$ (рис. 3.10)).

Слід зауважити, що ускладнення задачі розрахунку і врахування інших можливих шляхів з ненульовий амплітудою обміну, що існують в кристалі β - TeVO_4 , не призводить до помітної зміни отриманого результату опису. Таким чином, для опису магнітних властивостей β - TeVO_4 достатньо врахувати лише дві обмінні взаємодії.

3.4.3 Оцінка міжланцюжкових взаємодій

На наступному етапі аналізу магнітної сприйнятливості зроблена спроба оцінити середню ефективну міжланцюжкову взаємодію J' ($J' \ll J$).

Випадок однорідного ланцюжка з ізотропним J . Магнітна поведінка слабо взаємодіючих ланцюжків може бути описана в теорії середнього поля [89]. У квазі-1D спіновій $S = 1/2$ системі взаємозв'язок величини магнітного моменту m_0 , температури впорядкування T_N , константи антиферромагнітного обміну J і середньої міжланцюжкової взаємодії $|J'|$ визначається виразом:

$$|J'| = \frac{T_N}{4 \cdot 0,32 (\ln(5,8J/T_N))^{1/2}}. \quad (3.7)$$

Підставляючи температуру Нееля $T_N = 4,65$ К і ізотропний антиферромагнітний обмін $J/k_B = 21,4$ К для монокристала β -TeVO₄ у вираз (3.7), отримуємо оцінку ефективної міжланцюжкової взаємодії рівну $|J'|/k_B = 2,00$ К. Насправді значення для $|J'|$ може бути трохи вище, оскільки квантові флуктуації не в повному обсязі враховуються в теорії середнього поля. Таким чином, оскільки відношення $|J'|/J$ становить величину $\sim 9 \times 10^{-2}$, то сполуку β -TeVO₄ можна вважати хорошим прикладом квазіодновимірної спінової системи.

Оцінку середньої амплітуди і знака можливого ефективного міжланцюжкового обміну J' також можна отримати, використовуючи вираз для температурної залежності магнітної сприйнятливості в теорії середнього поля:

$$\chi_{\text{MF}}(T) = \frac{\chi_{\text{1D}}(T)}{1 + (2zJ' / Ng^2 \mu_B^2) \chi_{\text{1D}}(T)}, \quad (3.8)$$

де $\chi_{\text{1D}}(T)$ – магнітна сприйнятливість ізольованого ланцюжка, z число найближчих сусідніх ланцюжків з взаємодією J' . Найкращий опис експериментальних даних було отримано для параметра $z|J'|/k_B$ приблизно 0,3-0,9 К. Негативний знак середньої міжланцюжкової взаємодії J' вказує на слабку ферромагнітну міжланцюжкову взаємодію. Зауважимо, що наявність слабких міжланцюжкових взаємодій в обмінно-зв'язаній системі не впливає на величину АФМ внутрішньоланцюжкового обміну, $J \gg J'$.

Випадок одновимірної J_1 - J_2 моделі. Відповідно до теорії середнього поля величину ефективної міжланцюжкової взаємодії J' у J_1 - J_2 моделі можна оцінити по величині магнітної сприйнятливості при переході системи в магнітовпорядкованих стан, використовуючи вираз [128]:

$$\chi_s(T_N) = \frac{1}{zJ'} \quad (3.9)$$

де $\chi_s(T)$ – сприйнятливість $\chi_s(T) = \chi(T) \cdot J_2$, що отримана в рамках J_1 - J_2 моделі для співвідношення обмінних констант $|J_1|/J_2 = 1,3$, z – число найближчих сусідніх ланцюжків, що зв'язані обміном J' . На рисунку 3.11 зображена температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T) \cdot J_2$, що отримана для двох орієнтацій $H \parallel b$ і $H \perp b$. Вертикальною пунктирною лінією вказана температура Нееля

$T_N = 4,65$ К. Як видно на рисунку, перетин пунктирної лінії і експериментальної кривої дає значення $\chi_s(T_N) = 1,19 - 1,3$. Для числа $z = 4$ сусідніх ланцюжків, значення константи міжланцюжкової взаємодії є $|J'|/k_B \sim 0,8$ К, що за порядком величини узгоджується з двома попередніми оцінками.

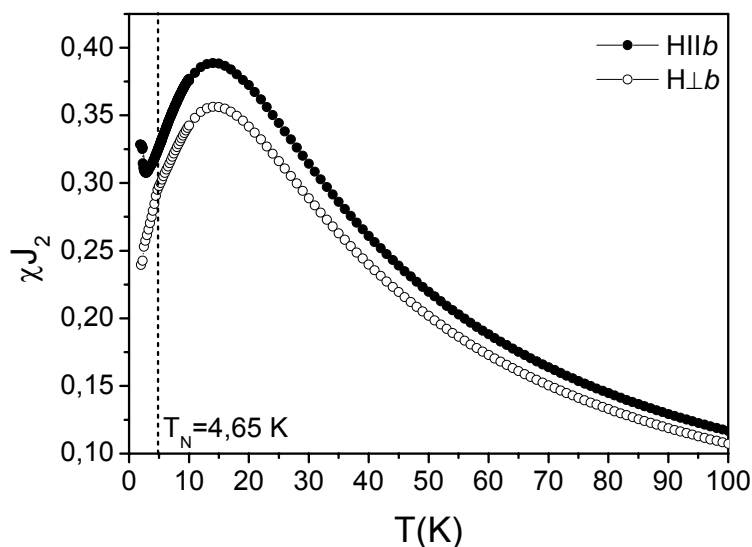


Рис. 3.11 Температурна залежність нормованої магнітної сприйнятливості $\chi(T) \cdot J_2$ для двох орієнтацій $H||b$ та $H \perp b$. Вертикальною пунктирною лінією вказана температура Нееля $T_N = 4,65$ К.

Таким чином, усі отримані оцінки величини ефективної міжланцюжкової взаємодії говорять про його малу величину в порівнянні з внутрішньоланцюжковим обміном (обмінами), і про його несуттєвий внесок у формування магнітних властивостей системи. Таке співвідношення $J_1, J_2 \gg J'$ дозволяє розглядати досліджуваний монокристал $\beta\text{-TeVO}_4$ як систему майже не взаємодіючих зигзагоподібних спінових ланцюжків.

Висновки

Проведені магнітні дослідження монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ дозволяють зробити наступні висновки:

1. Проведено детальне експериментальне дослідження магнітних властивостей монокристалу β -TeVO₄, ізотропного антиферромагнетика з моноклінною симетрією кристалічної структури, у широкому діапазоні температур ($T = 1,9 - 400$ K) і магнітних полів ($H \leq 30$ T). Показано, що сполука β -TeVO₄ відноситься до класу квазіодновимірних спінових $S = 1/2$ систем.

2. Виявлена аксіальна анізотропія магнітних властивостей кристала β -TeVO₄ відносно кристалографічного напрямку b , яка пов'язана з невеликою анізотропією g – тензора спектроскопічного розщеплення гейзенбергівського іона V⁴⁺ з чисто спіновим станом $S = 1/2$.

3. Виявлено максимум при $T = 14 \pm 1$ K на температурній залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала β -TeVO₄, що є характерною особливістю низьковимірних спінових систем. Показано, що температурне положення T_{\max} і амплітуда максимуму χ_{\max} не залежать від величини прикладеного поля.

4. Показано, що високотемпературні магнітні властивості β -TeVO₄ добре описуються законом Кюрі-Вейса з константою Кюрі C ($C_a = 0,3609$ см³моль⁻¹К, $C_b = 0,3852$ см³моль⁻¹К, $C_c = 0,3623$ см³моль⁻¹К) і температурою Кюрі-Вейса θ ($\theta_a = 1,6$ K, $\theta_b = 4,42$ K, $\theta_c = 1,66$ K). Позитивні температури Кюрі-Вейса вказують на домінуючий феромагнітний характер спін-спінових кореляцій при високих температурах ($T > 130$ K), що обумовлено сумою конкуруючих АФМ і ФМ взаємодій з майже однакою величиною. Отримані константи Кюрі добре узгоджуються з теоретичною оцінкою $C_{\text{теор}} = 0,3751$ см³моль⁻¹К для спіну $S = 1/2$ з $g = 2$, що підтверджує чисто спіновий основний стан гейзенбергівського іона V⁴⁺ з невеликою анізотропією g – фактору.

5. Виявлено, що при температурі $T_{\text{cross}} = 130 \pm 5$ K відбувається зміна характеру спін-спінових кореляцій в системі з феромагнітного на антиферомагнітний знак. При цьому на температурній залежності добутку $\chi(T) \cdot T$ формується максимум, наявність якого вказує на більш складну топологію обмінних взаємодій в одновимірному магнетикі β -TeVO₄.

6. Виявлено три низькотемпературні аномалії на температурній залежності магнітної сприйнятливості при температурах $T_N(0) = 4,65 \pm 0,02$ К, $T^{\text{II}}(0) = 3,28 \pm 0,02$ К і $T^{\text{III}}(0) = 2,26 \pm 0,02$ К. Встановлено, що при $T_N = 4,65$ К відбувається магнітний фазовий перехід у 3D антиферомагнітний стан з подальшими його низькотемпературними модифікаціями при температурах $T^{\text{II}}(0) = 3,28$ К і $T^{\text{III}}(0) = 2,32$ К.

7. Для монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ визначено поле повного магнітного насичення спінової системи, що дорівнює $2H_E = 21,4 \pm 0,1$ Тл. В сильних магнітних полях виявлена аномалія на польовій залежності намагніченості $M(H)$ при $H = 18,5 \pm 0,2$ Тл ($T = 1,41$ К), яка інтерпретується як фазовий перехід, індукований зовнішнім магнітним полем.

8. Проведено всебічний аналіз магнітних властивостей монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ в рамках двох одновимірних моделей. Показано, що найкращу згоду з експериментом може бути досягнуто для 1D $J_1\text{-}J_2$ моделі з наступними параметрами взаємодій в зигзагоподібному ланцюжку $J_1/k_B = -38,33$ К і $J_2/k_B = 29,48$ К ($g_b = 2,07$; $g_{a,c} = 1,99$), що дозволило точно відтворити всі особливості магнітної поведінки квазі-1D магнетика $\beta\text{-TeVO}_4$ в усьому температурному діапазоні. Отримані величини компонент g-фактора для іона V^{4+} ($g_b = 2,07$; $g_{a,c} = 1,99$), використовуючи 1D $J_1\text{-}J_2$ модель, добре узгоджуються з літературними даними. Конкуренція двох обмінних взаємодій J_1 і J_2 різного знаку і майже однакової амплітуди проявляється у вигляді слабких сумарних спин-спінових кореляцій феромагнітного знаку при високих температурах, що добре узгоджується з експериментальною величиною температури Кюрі-Вейса $\theta_{\text{FM}} = 4,4; 1,6$ К.

9. Для монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ отримана оцінка ефективної міжланцюжкової взаємодії $|J|/k_B = 2,00$ К (1D спінової системи з ізотропним обміном) і $|J|/k_B \sim 0,8$ К (1D $J_1\text{-}J_2$ модель). Її величина свідчить про високий ступінь магнітної одновимірності цієї сполуки, для якої відношення $J'/J = 3 \div 9 \times 10^{-2}$. Отриманий знак константи міжланцюжкової взаємодії J' говорить про наявність слабких феромагнітних міжланцюжкових кореляцій.

РОЗДІЛ 4

ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ β -TeVO₄

Теплоємність є важливою характеристикою твердого тіла, що відображає зміни у його структурній, електронній і магнітній підсистемах. Вивчення магнітного внеску в теплоємність є джерелом інформації для доповнення результатів, отриманих з вимірювань магнітної сприйнятливості.

В даному розділі представлені експериментальні результати досліджень теплових властивостей монокристалу β -TeVO₄, використовуючи можливості устаткування PPMS-9T (Quantum Design), в інституті Фізики (Варшава, Польща) у широкому температурному діапазоні $0,1 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

4.1. Температурна залежність питомої теплоємності β -TeVO₄ в діапазоні 0,1-300 К при $H=0$

На рисунку 4.1 показана температурна залежність питомої теплоємності монокристалу β -TeVO₄ ($T = 0,1 - 300 \text{ K}$) у нульовому магнітному полі [24]. Як видно з рисунка, залежність $C_p(T)$ монотонно зростає зі збільшенням температури і не має будь-яких аномалій на кривій в високотемпературній області ($T > 30 \text{ K}$). В низькотемпературній області на температурній залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ виявлена чітка λ аномалія при температурі $T_N = 4,65 \text{ K}$ (див. вставку на рис.4,1), що підтверджує наявність фазового переходу в кристалі з парамагнітного в магнітовпорядкований стан. Крім того, було виявлено два піки при температурах 3,18 К і 2,26 К, наявність яких також добре узгоджується з даними магнітних досліджень.

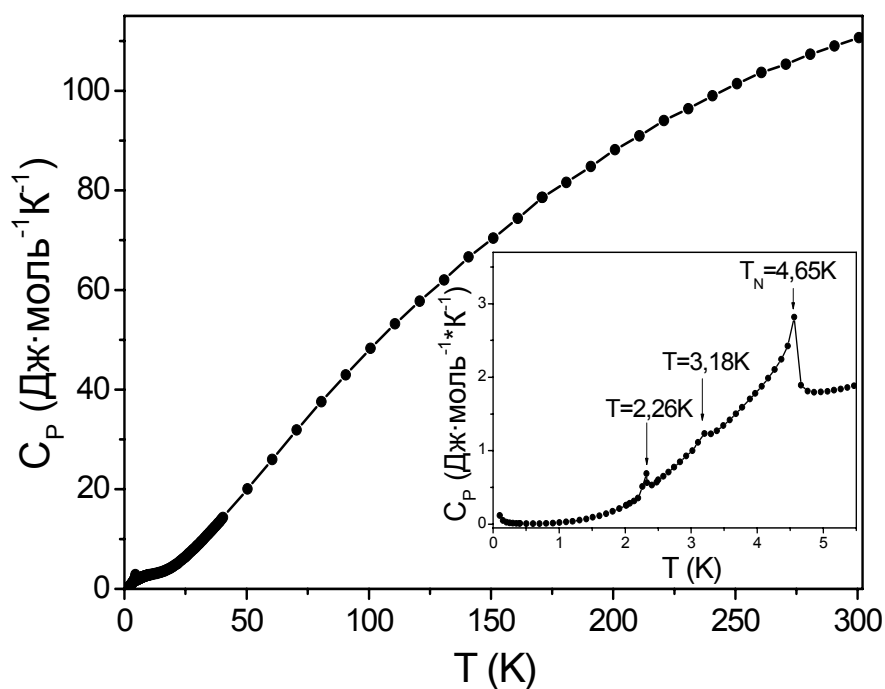


Рис. 4.1. Температурна залежність питомої теплоємності монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ у температурному діапазоні від 0,1 до 300 К та нульовому магнітному полі. На вставці показана низькотемпературна область $C_p(T)$. Стрілками позначені три виявлені аномалії.

В околиці температури 11 К на фоні зростаючої ґраткової теплоємності виявлена широка аномалія, яка пов'язана з додатковим внеском в питому теплоємність магнітної природи. Слід пам'ятати, що магнітний внесок в теплоємність для нескінченного ланцюжка спінів $S = \frac{1}{2}$ з однорідною АФМ взаємодією J являє собою широкий асиметричний максимум, температурне положення T_{\max} якого пов'язане з величиною обміну наступним співвідношенням [51]

$$T_{\max} = 0,48028487 \cdot J/k_B \quad (4.1),$$

де J – константа АФМ обмінної взаємодії у ланцюжку, k_B – постійна Больцмана. Використовуючи температурне положення аномалії, що спостерігається на кривій $C_p(T)$ при 11 К, як максимум, можна грубо оцінити величину однорідного АФМ обміну у ланцюжку як $J/k_B = 22,9$ К. Отримана оцінка добре узгоджується зі значенням $J_{1D}/k_B = 21,4$ К, отриманим з аналізу магнітної сприйнятливості в

рамках моделі однорідного спінового ланцюжка $S = 1/2$ з однорідним АФМ обміном.

4.2. Питома теплоємність однорідного ланцюжка спінів $S=1/2$

Питому теплоємність досліджуваного кристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ можна представити у вигляді суми двох вкладів: граткового $C_{\text{latt}}(T)$, обумовленого фононною підсистемою, і магнітного $C_{\text{mag}}(T)$, пов'язаного зі спіновою підсистемою кристала:

$$C_p(T, H) = C_{\text{latt}}(T) + C_{\text{mag}}(T, H). \quad (4.2)$$

Перший доданок не залежить від магнітного поля і домінує при високих температурах, тоді як другий внесок є функцією як температури, так і магнітного поля і стає помітним на фоні граткового в області температур $\sim 1/2J$. Таким чином, достовірна оцінка температурної поведінки граткової вкладу $C_{\text{latt}}(T)$ в сумарну теплоємність при низьких температурах має вирішальне значення для більш точного виділення магнітного внеску $C_{\text{mag}}(T)$ і його подальшого аналізу.

Для опису граткового вкладу в теплоємність кристала $\beta\text{-TeVO}_4$ використана модель Дебая [119], яка добре описує $C_{\text{latt}}(T)$ в області низьких температур:

$$C_{\text{latt}}(T) = 9nN_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4.3)$$

де $x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ для частоти Дебая ω_D , $n = 6$ – число атомів на формульну одиницю, N_A – число Авогадро, θ_D – температура Дебая. В низькотемпературній області граткова теплоємність зростає по закону T^3 зі збільшенням температури.

Магнітний вклад $C_{\text{mag}}(T)$ антиферомагнітного ланцюжка спінів $S=1/2$ з ізотропним обміном J має широкий максимум при $T_{\text{max}} = 0,48 \cdot J/k_B$. Температурну залежність $C_{\text{mag}}(T)$ спінової системи з високою точністю можна відновити, використовуючи вираз, що запропоновано D.S.Johnston та інш. [51]:

$$\frac{C_{\text{mag}}(t)}{Nk_B} = \frac{3}{16t^2} P_{(9)}^{(6)}(t) - F(t), \quad (4.4)$$

$$\text{де } P_{(9)}^{(6)}(t) = \frac{1 + \left[\sum_{n=1}^6 N_n / t^n \right]}{1 + \left[\sum_{n=1}^9 D_n / t^n \right]}, \quad F(t) = a_1 t \sin\left(\frac{2\pi}{a_2 + a_3 t}\right) e^{-a_4 t} + a_5 t e^{-a_6 t}, \quad \text{в яких } t = \frac{k_B T}{J}.$$

Числові значення констант N_n ($n=1-6$), D_n ($n=1-9$) и a_n ($n=1-6$) приведені в роботі [51].

Використовуючи ці дві моделі для ґраткового (4.3) і магнітного внеску (4.4) можна описати температурну залежність сумарної питомої теплоємності $C_p(T, H)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$.

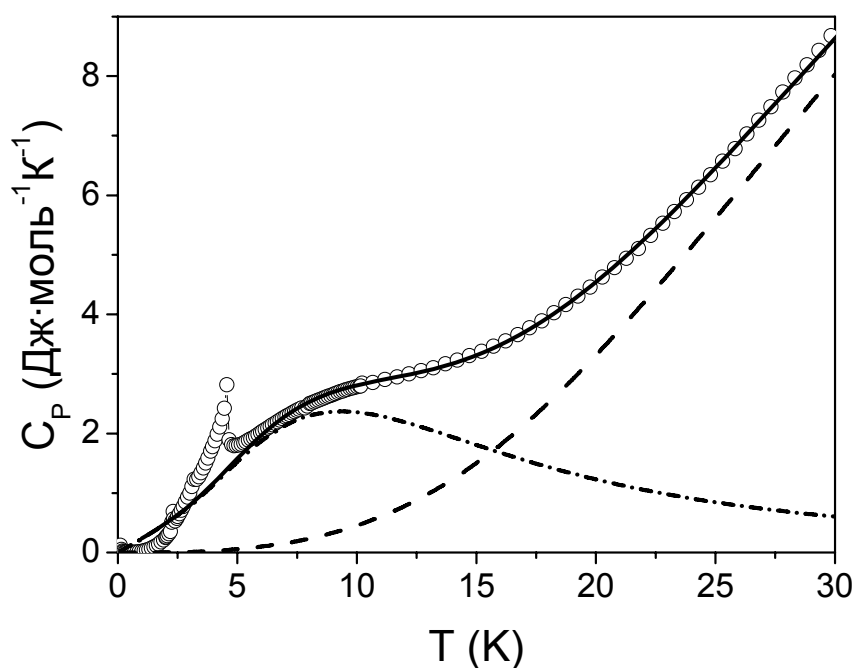


Рис. 4.2. Температурна залежність питомої теплоємності монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ при температурах до 30 K ($H=0$). Символами показані експериментальні дані, пунктирною лінією - ґратковий внесок $C_{\text{latt}}(T)$; штрихпунктирною - магнітний внесок $C_{\text{mag}}(T)$; суцільна лінія - сумарна теплоємність $C_{\text{latt}}(T) + C_{\text{mag}}(T)$ з використанням 1D моделі.

Найкращий опис експериментальної залежності $C_p(T, H=0)$ для монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ досягнуто для наступних параметрів: температури Дебая $\theta_D = 165 \pm 2$ К і АФМ взаємодії в ланцюжку $J/k_B = 20,5 \pm 0,5$ К. Розрахункові криві сумарної питомої теплоємності та її двох складових показані на рисунку 4.2. Символами показані експериментальні дані, пунктирною лінією – гратковий внесок $C_{\text{latt}}(T)$; штрих - пунктирною – магнітний внесок $C_{\text{mag}}(T)$; суцільна лінія – сумарна теплоємність $C_{\text{latt}}(T) + C_{\text{mag}}(T)$. Як видно на рисунку, отримано добру згоду експериментальних даних з модельними уявленнями для одновимірного ланцюжка спінів $S = \frac{1}{2}$ з ізотропним АФМ обміном J . Відзначимо, що значення ізотропного АФМ обміну $J/k_B = 20,4$ К добре узгоджується з величиною $J/k_B = 21,4$ К, що отримана з аналізу магнітних властивостей $\beta\text{-TeVO}_4$ для однорідного АФМ ланцюжка.

Крім того, величина температури Дебая $\theta_D = 165$ К добре узгоджуються з незалежною оцінкою $\theta_D = 190$ К, що отримана в роботі [129].

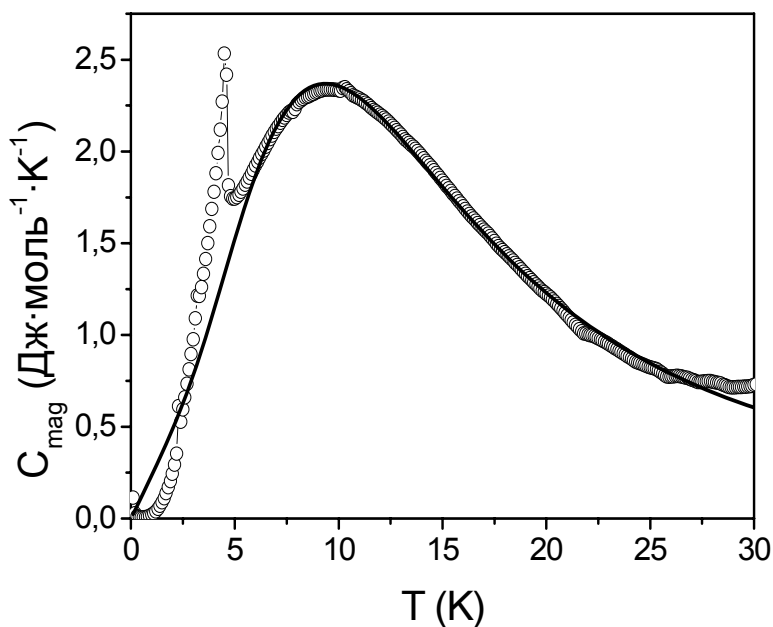


Рис. 4.3. Відновлена температурна залежність магнітного внеску $C_{\text{mag}}(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$. Символами показано експериментальні дані після вирахування граткової вкладу, суцільна лінія - розрахункова крива.

На рисунку 4.3 показана температурна залежність магнітного внеску $C_{\text{mag}}(T)$, відновлена шляхом вирахування граткової вкладу $C_{\text{latt}}(T)$ із загальної теплоємності монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ ($H=0$). Розрахункова крива була отримана в рамках моделі однорідного АФМ ланцюжка $S = 1/2$ з параметрами $\theta_D = 165 \pm 2$ К і $J/k_B = 20,5 \pm 0,5$ К. Вище T_N експериментальна і розрахункова криві гарно співпадають.

Ентропія. Як відомо, температурна залежність магнітної ентропії $S_{\text{mag}}(T)$ спінової системи визначається шляхом інтегрування відношення $C_{\text{mag}}(T)/T$:

$$S_{\text{mag}}(T) = \int_0^T \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT. \quad (4.7)$$

Результат інтегрування експериментальних даних представлений на рисунку 4.4.

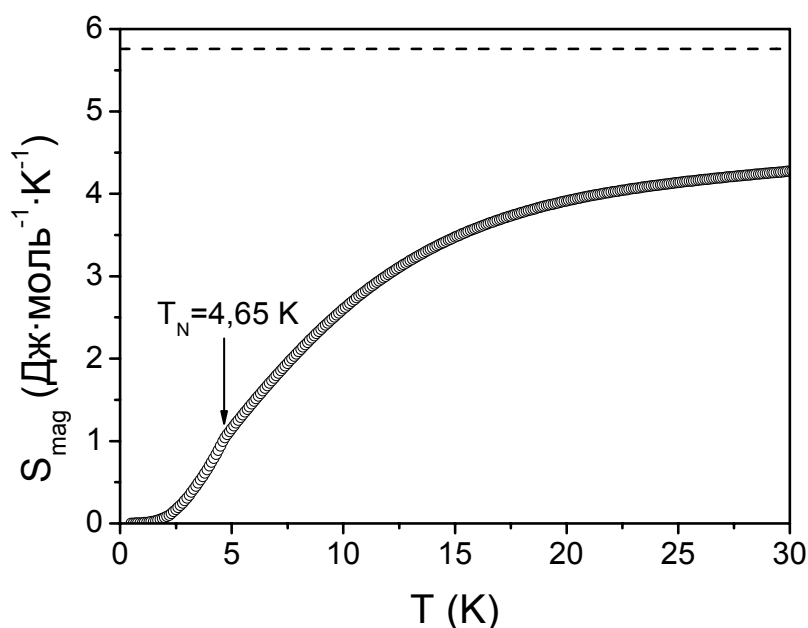


Рис. 4.4. Температурна залежність магнітної ентропії монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$. Пунктирна лінія – максимальна ентропія для системи спінів $S = 1/2$.

Як видно на рисунку, магнітна ентропія $S_{\text{mag}}(T)$ монотонно збільшується зі зростанням температури і досягає значення $4,27$ Дж/(моль·К) при $T = 30$ К. Оцінка максимального значення ентропії для магнітної системи з спіном $S = 1/2$ складає $S_{\text{mag}} = R \ln(2S + 1) = 5,76$ Дж/(моль·К) і показана горизонтальною пунктирною

лінією на рисунку. Як видно, при $T = 30$ К величина ентропії S_{mag} монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ досягає близько 75% от повної магнітної ентропії.

4.3. Природа фазових переходів у монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$

Як показано на рисунку 4.1, на температурній залежності питомої теплоємності монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в низькотемпературній області чітко спостерігаються три аномалії при температурах 4,65 К, 3,18 К і 2,26 К. Перша аномалія при $T_N = 4,65$ К виглядає як класична λ -аномалія при магнітному впорядкуванні – з пониженням температури відбувається різкий стрибок з подальшим плавним логарифмічним спадом теплоємності після переходу. Відповідно до теорії молекулярного поля при температурі фазового перетворення теплоємність має розрив, що говорить про другорідну природу фазового переходу [107]. Для більшості магнетиків фазовий перехід з неупорядкованої в магнітовпорядковану фазу є переходом другого роду. При цьому в моделі Гейзенберга в точці переходу теплоємність повинна розходитися по логарифмічному закону, що експериментально підтверджено при ретельних експериментах з антиферромагнетиками. Таким чином, можна прийти до висновку, що спостережуваний перехід в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ при $T_N = 4,65$ К є фазовим переходом другого роду.

Дві інші виявлені низькотемпературні аномалії при 3,18 К і 2,26 К мають більш слабку інтенсивність в порівнянні з λ аномалією (див. рис. 4.1), що створює деякі труднощі при визначенні роду цих фазових перетворень. Для визначення природи фазових переходів проведений більш ретельний аналіз виявлених низькотемпературних аномалій. Сутність цього підходу заснована на тому, що кожен перехід першого роду повинен бути пов'язаний з поглинанням при нагріванні або вивільненням при охолодженні прихованої теплоти, а також з явищами перегріву і переохолодження. Таким чином, виявлення теплового гістерезису при дослідженні теплових властивостей, при якому фазовий перехід з'являється при більш високій температурі (коли система нагрівається) і при більш

низькій температурі (коли система охолоджується), є достатньою умовою для інтерпретації фазового перетворення як переходу першого роду. Слід підкреслити, що в деяких рідкісних випадках існують фазові переходи першого роду, які не супроводжуються температурним гістерезисом. Як уже згадувалося в розділі 2.2, в вимірювальній системі PPMS-9T використовується релаксаційний метод вимірювання теплоємності. Він полягає в додатку вимірювального імпульсу нагрівання до зразка і реєстрації зміни температури як функції часу. В одному циклі вимірювання розглядаються два етапи: перший, відповідає періоду часу, протягом якого подається імпульс нагріву, при цьому температура зразка збільшується, і другий етап починається з моменту виключення нагріву, в якому температура зразка зменшується. Аналізуючи рівняння теплопередачі для двох етапів, розраховується теплоємність, відповідна усередненої температурі під час вимірювального імпульсу. Цей метод є досить точним, якщо теплоємність майже постійна в температурному інтервалі, що охоплюється одним вимірювальним імпульсом. Якщо в температурний інтервал вимірювального імпульсу потрапляє вузький фазовий перехід першого роду, то прихована теплота, поглинута на стадії нагріву і виділена при охолодженні, порушує стандартні експоненціальні часові залежності температури і призводить до помилкових значень теплоємності, розрахованих системою. Щоб уникнути цієї помилки і зробити можливим виявлення досить вузького температурного гістерезису в PPMS-9T застосовується так звана процедура «аналізу нахилу кривих нагрівання і охолодження» (метод «безперервного нагріву»). В рамках цієї процедури, визначення температурної залежності питомої теплоємності протягом одного циклу вимірювання визначається шляхом обчислення тимчасових похідних температури по формулі:

$$C_{\text{total}}(T) = \frac{-K \cdot (T - T_b) + P(t)}{dT/dt}, \quad (4.8)$$

де C_{total} - сумарна теплоємність аденди і зразка; K – коефіцієнт теплопровідності дротів; T - поточна температура калориметру; T_b - температура платформи; $P(t)$ - потужність імпульсу, що подається нагрівачем, як функція часу t . Потужність $P(t)$ дорівнює постійній величині P_0 під час нагрівання в вимірювальному циклі і

дорівнює нулю - під час охолодження. Однак цю процедуру можна застосовувати тільки в тому випадку, якщо можна припустити наявність ідеального теплового контакту між зразком і калориметром. Слід також зазначити, що процедура «аналізу нахилу» не може замінити стандартний метод релаксації, так як через експоненціальний характер часових залежностей температури на етапах нагрівання та охолодження температура змінюється швидко на початку кожних з двох етапів, і не сильно залежить від часу на кінцях обох етапів. Таким чином, точність визначення похідної dT/dt і загальної теплоємності на кінцях обох етапів циклу є досить низькою. Абсолютні значення питомої теплоємності, визначені для температур близьких до мінімальних і максимальних температур одного циклу, не настільки точні, як значення, отримані стандартним методом релаксації. Таким чином, можливість виявлення слабкого температурного гістерезису при виникненні аномалії теплоємності, пов'язаної з фазовим переходом, і можливість точного визначення форми цієї аномалії є достатніми умовами для застосування процедури «аналізу нахилу».

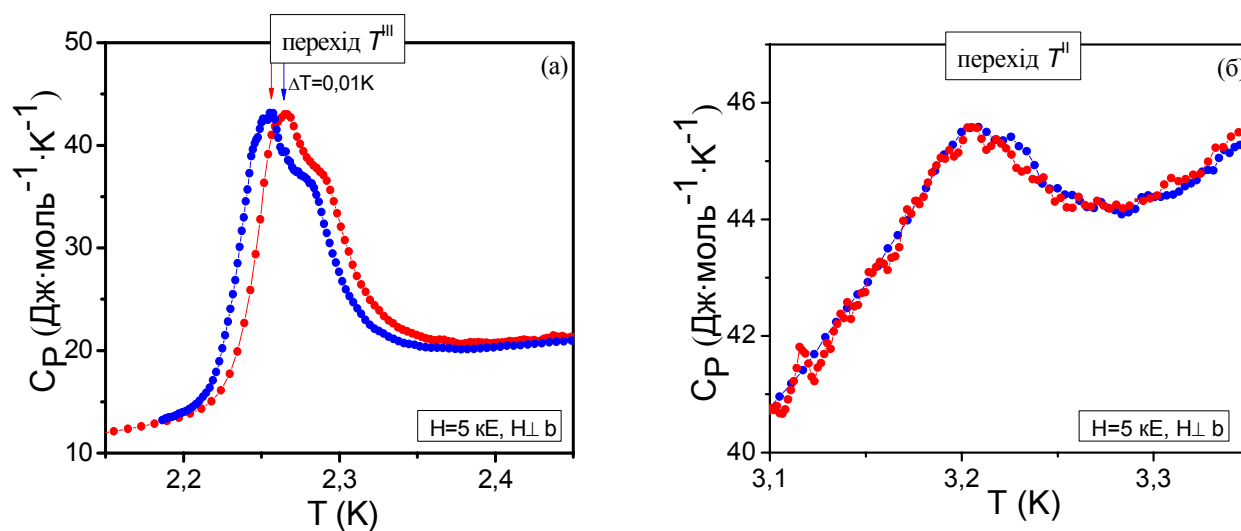


Рис. 4.5. Температурні залежності питомої теплоємності монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в околу фазових переходів при $T^{\text{III}} = 2,26 \text{ К}$ (а) і $T^{\text{I}} = 3,2 \text{ К}$ (б) в магнітному полі $H=5 \text{ кЕ}$, які отримані методом «аналізу нахилу». Синіми символами показано криві охолодження, червоними – криві нагріву. На рис. (а) стрілками позначено температурний гістерезис.

На рисунку 4.5 представлено температурні залежності питомої теплоємності монокристалу β -TeVO₄ в околу фазових переходів при $T^{\text{III}} = 2,26$ К (а) и $T^{\text{II}} = 3,2$ К (б) в магнітному полі $H=0,5$ Т, що отримані методом «аналізу нахилу». На кожному малюнку показані дві криві. Синіми символами показані криві охолодження, червоними - криві нагріву.

Процедура «аналізу нахилу» була успішно застосована при аналізі природи двох фазових переходів в монокристалі β -TeVO₄. Низькотемпературний фазовий перехід $T^{\text{III}} = 2,26$ К має помітний температурний гістерезис (див. рис. 4.5 (а)), що дозволило нам інтерпретувати цей перехід як перехід першого роду. Слід зауважити, що в магнітних дослідженнях цей перехід має форму у вигляді різкого стрибка намагніченості, що так само може говорити про першородність магнітного фазового перетворення. Для низькотемпературного фазового переходу при $T^{\text{II}} = 3,18$ К температурного гістерезису не виявлено (рис. 4.5 (б)), отже, це фазове перетворення можна розглядати як перехід другого роду.

Висновки

В результаті дослідження температурної залежності питомої теплоємності монокристалу β -TeVO₄ в температурному інтервалі 0,1-300 К в нульовому магнітному полі було виявлено:

1. Температурна залежність питомої теплоємності $C_p(T)$ носить монотонний характер и не демонструє будь-яких аномалій в високотемпературній області, що говорить о відсутності будь-яких структурних фазових переходів в монокристалі β -TeVO₄.

2. Проведено аналіз температурної залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ в температурному діапазоні від T_N до 30 К, використовуючи суму граткового $C_{\text{latt}}(T)$ і магнітного $C_{\text{mag}}(T)$ внесків. Для опису граткового внеску використана модель Дебая; магнітного внеску – модель антиферомагнітного ланцюжка спінів $S=1/2$ з ізотропним обміном J . Показано, що найкраще опис експериментальної залежності $C_p(T, H=0)$ для монокристалу β -TeVO₄ досягнуто

для наступних параметрів: температури Дебая $\theta_D = 165 \pm 2$ К і АФМ взаємодії у ланцюжку $J/k_B = 20,5 \pm 0,5$ К.

3. В низькотемпературній області виявлені три аномалії на кривій $C_p(T, H=0)$ при температурах $T_N = 4,65 \pm 0,02$ К, $T^{II} = 3,18 \pm 0,02$ К і $T^{III} = 2,26 \pm 0,02$ К. Встановлено, що при $T_N = 4,65$ К спостерігається λ – аномалія, яка обумовлена встановленням АФМ порядку в кристалі β -TeVO₄.

4. Встановлена природа виявлених низькотемпературних фазових перетворень. При температурі $T_N = 4,65$ К відбувається фазовий перехід другого роду в магнітовпорядкований стан антиферомагнетика β -TeVO₄, що супроводжується λ – аномалією. Виявлено помітний температурний гістерезис для фазового переходу при $T = 2,26$ К, що дозволяє розглядати його, як фазовий перехід першого роду. Фазовий перехід при $T = 3,18$ К не виявляє ніяких гістерезисних явищ по температурі, що, скоріш за все, вказує на другорідний характер фазового перетворення.

5. Проведена оцінка магнітної ентропії $S_{mag}(T)$ в температурному діапазоні от 0,1 К до 30 К. Величина ентропії при 30 К дорівнює 4,27 Дж/(моль·К), що вже складає близько 75% від граничного значення магнітної ентропії $S_{mag} = 5,76$ Дж/(моль·К) для системи часток зі спіном $S = 1/2$.

РОЗДІЛ 5

РЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ β -TeVO₄

Метод електронного парамагнітного резонансу є потужним інструментом з високою чутливістю та можливістю проводити дослідження низькоенергетичних магнітних збуджень. Вимірювання спектрів ЕПР (їх температурні і кутові залежності) проводилися з використанням EMS спектрометра Bruker X-діапазону на частоті $\nu = 9,397$ ГГц в діапазоні температур $4,7 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ і магнітних полів від 0 до 12 кЕ. В якості еталонного зразка для підвищення точності визначення ефективних параметрів резонансних ліній поглинання використовувався діфенілпікрілгідразил (DPPH) з добре відомим значенням ізотропного g - фактору $g = 2,0032 \pm 0,0002$ [122].

5.1. Температурна залежність спектрів ЕПР монокристалу β -TeVO₄

Для вивчення впливу температури на інтенсивність і ширину резонансних ліній поглинання в монокристалі β -TeVO₄ спектри ЕПР реєструвалися при різних температурах в діапазоні 4,7 – 300 К при орієнтації магнітного поля перпендикулярно осі b [21]. Орієнтація $H \perp b$ була обрана невипадково, оскільки тільки для цієї геометрії експерименту виявилось найбільша кількість особливостей в спектрі ЕПР. Оскільки інтенсивність поглинання при кімнатній температурі була занадто низькою, що є нетиповим для сполук ванадію з іонами V^{4+} , то маса зразка була збільшена в 20 разів (от ~ 1 мг до ~ 20 мг).

На рисунку 5.1 представлена температурна еволюція спектрів ЕПР в β -TeVO₄ на частоті 9,397 ГГц в температурному інтервалі 4,7 – 300 К при $H \perp b$. Вузька лінія в полі $H = 3366,6$ Е на спектрі ЕПР – це сигнал DPPH. Отримані спектри ЕПР монокристалу β -TeVO₄ складаються з двох резонансних ліній різної півширини та інтенсивності. Кожен спектр ЕПР містить вузьку резонансну лінію поглинання (позначену як лінія I) з середньою величиною резонансного поля $H_{\text{res}} \approx 3445$ Е, що відповідає середньому значенню $\langle g \rangle \approx 1,958$. Це резонансне

поглинання спостерігається в широкому діапазоні температур. Ширина вузького резонансу (півширина на половині висоті інтенсивності) становить близько $\Delta H \sim 1,5$ кЕ при кімнатній температурі. Зі зниженням температури інтенсивність лінії I монотонно зростає до температур ~ 20 К. При температурі 20 К виявлено різке падіння інтенсивності цієї лінії з подальшим монотонним зростанням при подальшому зменшенні температури.

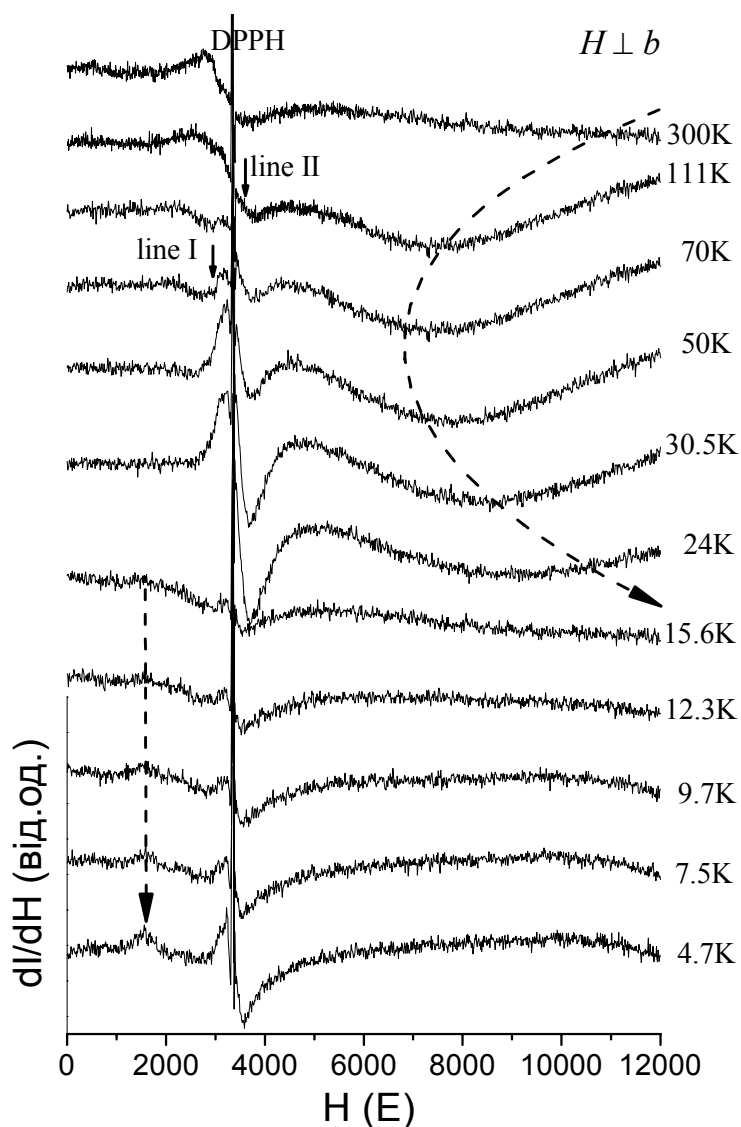


Рис. 5.1. Температурна еволюція спектра ЕПР в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ в температурному діапазоні 4,7-300 К при $H \perp b$.

Друга особливість проявляється як додатковий дуже широкий резонанс з $\Delta H \sim 20$ кЕ ($T = 300$ К), позначений як лінія II, з резонансним полем $H_{\text{res}} \approx 4$ кЕ,

що відповідає середньому значенню $\langle g \rangle \approx 1,2$. На відміну від лінії I цей дуже широкий резонанс не спостерігається нижче ~ 15 К. Ширина лінії II має значну температурну залежність в діапазоні 15 К – 300 К. Температурний процес звуження і розширення лінії II схематично показано штриховою лінією на малюнку 5.1. Відзначимо, що ширина лінії II досягає свого мінімального значення ширини $\Delta H \approx 10$ кЕ при температурі близько ~ 70 К.

Крім двох виявлених ліній в спектрі ЕПР при температурах нижче 15 К виявлена слабка аномалія у половинному полі $H = \frac{1}{2} H_{\text{res}}$ (позначена вертикальною штриховою лінією на рис. 5.1). Спостереження подібної лінії у половинному полі характерно для низьковимірних магнетиків [132-135]. Інтенсивність магнітного резонансу одновимірної системи у половинному полі досить слабка і становить близько $\sim 1/300$ величини від інтенсивності основної резонансної лінії [136].

5.2. Кутова залежність спектрів ЕПР

Для того, щоб дослідити просторову анізотропію двох резонансних ліній виміряні кутові залежності спектрів ЕПР в $\beta\text{-TeVO}_4$ при температурі $T = 31,4$ К [21]. Вибір даної температури не випадковий і обумовлений можливістю спостереження обох резонансних ліній одночасно. Орієнтація зовнішнього магнітного поля H змінювалася в одній площині від напрямку $H \perp b$ до $H \parallel b$ і знов до наступного $H \perp b$ ($[-90^\circ, 90^\circ]$) з кутовим кроком 20° . Кутова трансформація спектрів ЕПР в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ представлена на рисунку 5.2. Для ясності з кожного спектра ЕПР був видалений сигнал еталонного зразка DPPH.

Як видно на малюнку 5.2, широка лінія II не детектується при прикладанні магнітного поля вздовж кристалографічної вісі b ($H \parallel b$). Скоріш за все, її ширина стає екстремальна велика, що приводить к зменшенню інтенсивності. На відміну від лінії II, ширина лінії I має слабку кутову залежність від напрямку зовнішнього магнітного поля. Сигнал лінії I спостерігається при усіх орієнтаціях H з майже незмінною шириною та інтенсивністю лінії. Така поведінка очікується для

резонансних ліній зі слабкою анізотропією, яка характерна для іонів з чисто спіновим станом.

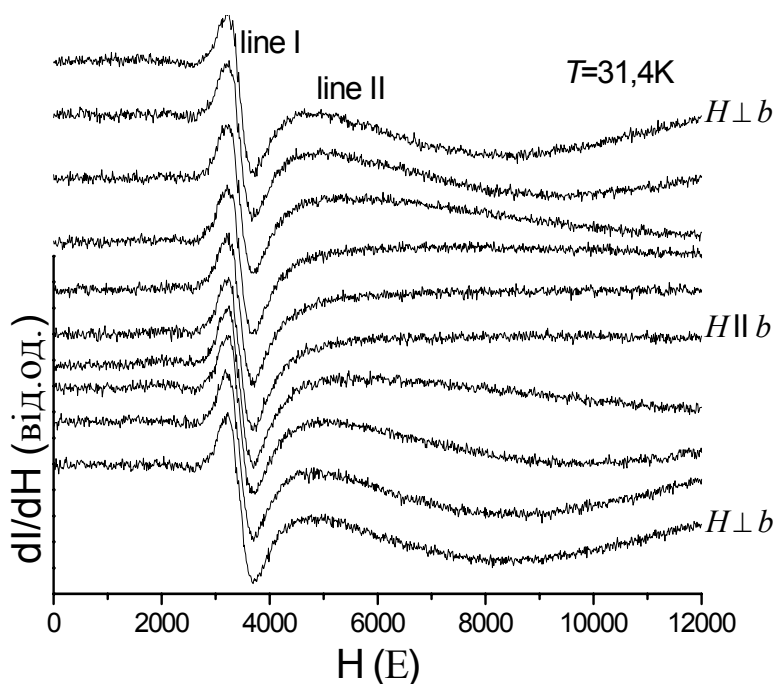


Рис. 5.2. Трансформація спектрів ЕПР в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ для різної орієнтації магнітного поля в діапазоні кутів $\varphi = [-90^\circ, 90^\circ]$ при $T = 31,4 \text{ K}$.

Таким чином, в результаті кутових досліджень ЕПР спектрів було показано, що резонансні властивості монокристалів $\beta\text{-TeVO}_4$ мають осьову симетрію відносно осі b кристалу, що також підтверджується результатами магнітних досліджень [20].

5.3. Аналіз резонансних властивостей магнетика $\beta\text{-TeVO}_4$

Для отримання ефективних параметрів, таких як спінова сприйнятливість χ_{ESR} , півширина на піввисоті ΔH і резонансне поле H_{res} , проводився аналіз кожної резонансної лінії поглинання окремо. Зазвичай електронний парамагнітний резонанс добре описується за допомогою лоренцевої або гаусової залежності. У разі невеликої концентрації магнітних центрів в речовині форма лінії ЕПР близька до гаусової, при досить великій концентрації магнітних центрів лінія ЕПР має

лоренцеву форму. Оскільки в експериментальних спектрах в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$ завжди спостерігається дві лінії, то для їх опису була використана модель, яка містить дві різні лінії з лоренцевою формою:

$$\frac{dI}{dH} = \frac{d}{dH} \left[\frac{2/\pi \chi_{ESR}^I \Delta H_I}{4(H - H_{res}^I)^2 + \Delta H_I^2} + \frac{2/\pi \chi_{ESR}^{II} \Delta H_{II}}{4(H - H_{res}^{II})^2 + \Delta H_{II}^2} \right] \quad (5.1),$$

де H_{res}^i резонансне поле, ΔH_i - півширина на половині висоти и χ_{ESR}^i спінова сприйнятливість (площа під кривою лінії поглинання) для двох спостережуваних ліній $i = I, II$.

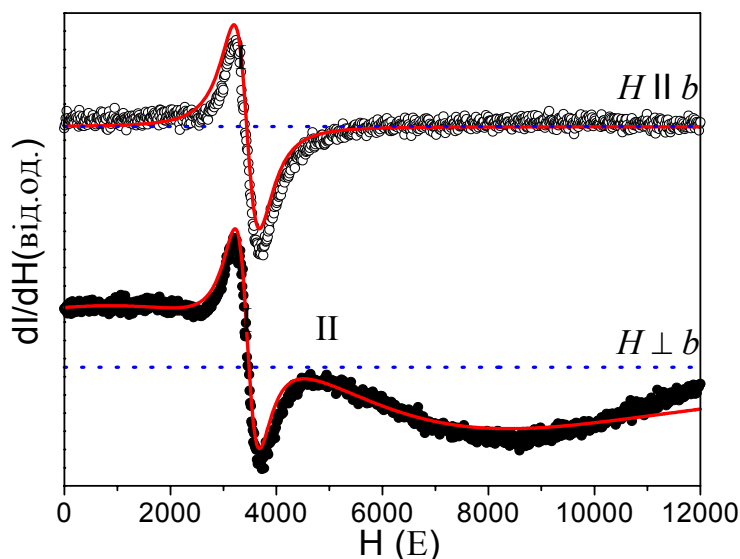


Рис. 5.3. Два спектра ЕПР, отримані при $T = 31,4 \text{ K}$ для $H \parallel b$ (білі символи) і $H \perp b$ (чорні символи) разом з відповідним найкращим описом (суцільні лінії) з використанням модельного виразу (5.1).

Як приклад на рисунку 5.3 показані два спектра ЕПР, отримані при $T = 31,4 \text{ K}$ для $H \parallel b$ (білі символи) и $H \perp b$ (чорні символи) разом з відповідним найкращим описом (суцільні лінії) з використанням модельного виразу (5.1). Пунктирні лінії показують нульовий рівень інтенсивності ($dI/dH = 0$). Найкращі параметри опису для розрахункових кривих, представлених на рис. 5.3, зібрані в таблиці 5.1. Як видно на рис. 5.3, отримано хороший збіг теорії з експериментом. Таким чином, успішний опис будь-якого спектра уможливорює відновлення

температурних і кутових залежностей для спектроскопічних характеристик кожної лінії поглинання.

	$H_{\text{res}}, (\text{E})$		$\Delta H, (\text{E})$		$\chi_{\text{ESR}}, (\text{Від.од.})$	
	$H \parallel b$	$H \perp b$	$H \parallel b$	$H \perp b$	$H \parallel b$	$H \perp b$
лінія I	3442	3450	860	771	$2,26 \cdot 10^9$	$2,07 \cdot 10^9$
лінія II	8767	4541	~ 85000	13350	$\sim 5,21 \cdot 10^{11}$	$3,11 \cdot 10^{11}$

Табл. 5.1. Параметри ліній ЕПР, отримані в рамках моделі з двома лініями лоренцової форми.

Отримані результати аналізу кутовий і температурної залежностей двох ліній ЕПР монокристалу представлені на малюнках 5.4 і 5.5, відповідно. Помилка визначення для деяких точок показана вертикальними відрізками.

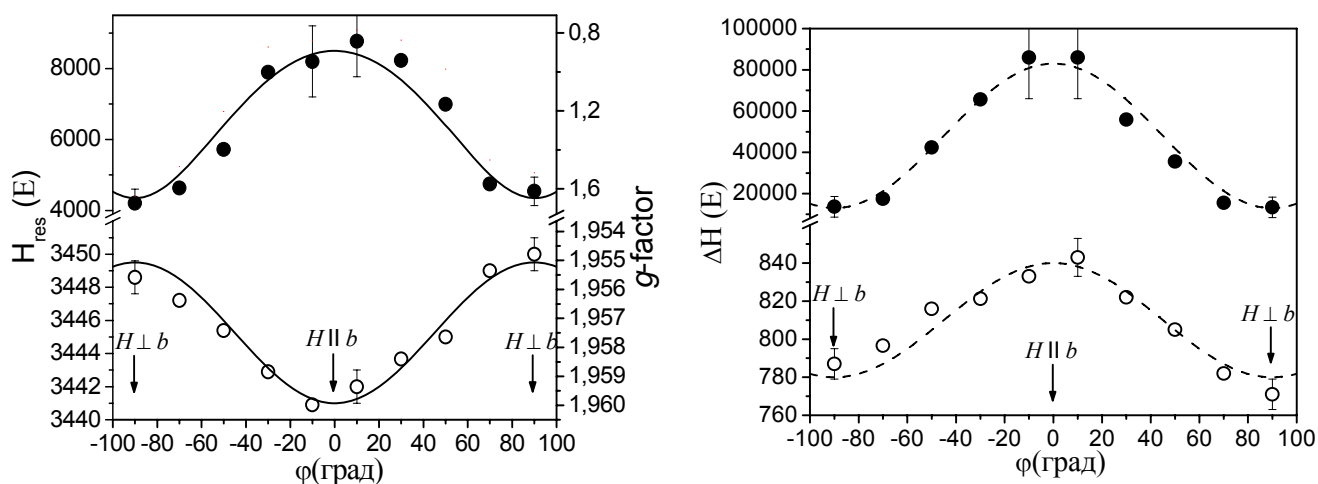


Рис. 5.4. Кутові залежності положення резонансного поля $H_{\text{res}}(\phi)$ і півширини $\Delta H(\phi)$ двох ліній поглинання в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$, що виміряні при $T = 31,4 \text{ K}$. Дані для лінії I показані світлими символами, для лінії II – чорними символами.

Аналіз кутової залежності ліній ЕПР. На рисунку 5.4 представлена кутова залежність положення резонансного поля $H_{\text{res}}(\phi)$ і ширини $\Delta H(\phi)$ двох ліній I і II при різній орієнтації магнітного поля в діапазоні кутів $\phi = [90^\circ, 90^\circ]$ при

$T = 31,4$ К, де φ - це кут між напрямком магнітного поля і віссю b . Як видно, обидві лінії мають 180° симетрію. Відзначимо, що при $H \parallel b$ резонансне поле H_{res} лінії I мінімальне, тоді як резонансне поле H_{res} лінії II має максимум. Кутова залежність $H_{\text{res}}(\varphi)$ для лінії I досить слабка: резонансне поле змінюється на 10 Е від 3440 Е до 3450 Е. Кутова залежність резонансного поля $H_{\text{res}}(\varphi)$ для лінії II від кута φ сильніше, ніж для лінії I: H_{res} змінюється від 4500 Е до 9000 Е.

Кутова поведінка півширини подібна для обох ліній поглинання. Максимуми і мінімуми кутових залежностей збігаються. Діапазон зміни ширини лінії I становить близько 60 Е, в той час як при зміні напрямку магнітного поля від $H \parallel b$ до $H \perp b$ призводить до уширення лінії II в 6 разів – від 13350 до 85000 Е.

Положення лінії в спектрі ЕПР визначається величиною ефективного g -фактору спектроскопічного розщеплення в досліджуваному зразку. Використовуючи умову магнітного резонансу $h\nu = 2Sg\mu_B H$, ефективний g -фактор може бути визначений з резонансного поля H_{res} магнітної частинки зі спіном $S = \frac{1}{2}$ як

$$g(\theta) = h\nu / (\mu_B H_{\text{res}}(\varphi)) \quad (5.2)$$

де h – постійна Планка, μ_B – магнетон Бора. Використовуючи кутову залежність аксіального g -тензора у вигляді

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi + g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi}, \quad (5.3)$$

отримуємо такі паралельні і перпендикулярні 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. Суцільними лініями на рис. 5.4. (а) показані розрахункові кутові залежності для цих параметрів, які добре описують отримані експериментальні залежності. 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^{4+} . Друга пара компонент g_{\parallel} і g_{\perp} з середнім значенням $\langle g \rangle \approx 1,2$ (лінія II) є нетиповим значенням в одночастиковому наближенні для магнітних центрів V^{4+} [122].

Кутова залежність ширини лінії поглинання може бути описана наступним емпіричним виразом

$$\Delta H(\varphi) = \Delta H_{\perp} \sin^2 \varphi + \Delta H_{\parallel} \cos^2 \varphi, \quad (5.4)$$

використовуючи два параметра ΔH_{\perp} і ΔH_{\parallel} . На рисунку 5.4 (б) пунктирними лініями представлений найкращий результат опису з використанням виразу (5.4) з параметрами: $\Delta H_{\perp}^I = 780 \pm 10$ Е і $\Delta H_{\parallel}^I = 840 \pm 10$ Е – для лінії I; $\Delta H_{\perp}^{II} = 13 \pm 2$ кЕ і $\Delta H_{\parallel}^{II} = 83 \pm 20$ кЕ – для лінії II. Такий тип кутової залежності якісно відрізняється від очікуваної для одновимірних спінових систем – $\Delta H(\varphi) \propto (3 \cos^2 \varphi - 1)$ [131], але добре описує експериментальну поведінку.

Аналіз температурної поведінки ліній ЕПР. Відновлені температурні залежності спінової сприйнятливості $\chi_{ESR}(T)$, півширини лінії $\Delta H(T)$ і резонансного поля $H_{res}(T)$ для двох ліній I і II в спектрі ЕПР в монокристалі β -TeVO₄ при орієнтації магнітного поля $H \perp b$ показані на рисунку 5.5.

Як видно на рисунку 5.5 (верхня панель), спінова сприйнятливість $\chi_{ESR}(T)$ для обох ліній монотонно зростає зі зниженням температури. Це зростання може бути пов'язано з температурним зміною спінової сприйнятливості (інтенсивності резонансної лінії) по закону Кюри-Вейса:

$$\chi_{ESR}(T) = C / (T - \theta). \quad (5.5).$$

Використовуючи закон Кюри-Вейса можна легко отримати оцінку ефективної температури Кюри-Вейса $\theta \sim 5 \div 9$ К, що узгоджується за порядком величини з $T_N = 4,65$ К. Слід зазначити, що обидві інтегральні інтенсивності двох ліній I і II задовільно узгоджуються з результатами магнітних вимірів для β -TeVO₄ [20].

Співвідношення інтенсивності $\chi_{ESR}^I / \chi_{ESR}^{II}$ для ліній I і II складає приблизно 10^{-3} . Це говорить про те, що широка лінія поглинання представляє собою значну частину повної інтенсивності ЕПР, яка відповідає спіновій сприйнятливості сполуки, принаймні, вище 15 К. Цей домінуючий сигнал сильно пригнічується через розширення ширини лінії для $H \parallel b$. Точне походження головної складової спектра ЕПР, дуже широкого резонансу і його великого польового зсуву, ще не ясні. Надзвичайно велика ширина лінії може бути пов'язана з відносно низькою якістю кристала β -TeVO₄. Однак цей факт не підтверджується ні структурними, ні магнітними дослідженнями. Вважається, що досліджуваний кристал був високої

якості. Можливими фізичними причинами аномально великого розширення може бути фрустрації в одновимірної спінової системі зі складною топологією взаємодій або наявність антисиметричних обмінних взаємодій, типу Дзялошінського-Морія, які дуже часто використовуються для пояснення природи дуже широких резонансних ліній. З огляду на результати дослідження магнітної сприйнятливості та аналіз магнітних властивостей монокристал $\beta\text{-TeVO}_4$ в рамках $J_1\text{-}J_2$ моделі зі співвідношенням $J_1/J_2 = 1,3$, можна вважати, що аномальне розширення лінії поглинання пов'язано саме з наявністю обмінних фрустрацій у ланцюжку.

Наявність слабоінтенсивної лінії I може бути пов'язано з присутністю в кристалі невеликої кількості домішок або дефектів (на рівні не більше 0,1%). Досить переконливими аргументами на користь того, що ця лінія пов'язана з домішковим сигналом, можуть бути, наприклад, такі два факти: і) інтенсивність лінії дуже слабка, в порівнянні з другою (основною) складовою спектра; ii) отримана анізотропія g -фактору (1,955-1,96) помітно менше очікуваної (1,94-1,98) для іонів V^{4+} в квадратно-пірамідальному оточенні [122].

Сигнали ЕПР характеризуються певною шириною спектральної лінії ΔH . Пов'язано це з тим, що зеемановських рівні енергії, між якими відбуваються резонансні переходи, не є нескінченно вузькими [130]. Якщо внаслідок взаємодії неспарених електронів з іншими парамагнітним частками (спін-спінова взаємодія) і ґраткою (спін-ґраткова взаємодія) ці рівні виявляються розмитими, то умови резонансу можуть реалізуватися в деякому інтервалі полів. Чим сильніше спін-спінова та спін-ґраткова взаємодії, тим ширше резонансна лінія. В теорії магнітного резонансу прийнято характеризувати взаємодію спінів з ґратками, так званим часом спін-ґраткової релаксації, а взаємодії між спінами - часом спін-спінової релаксації. Ширина одиночної лінії ЕПР обернено пропорційна цих часів. У більшості випадків ширина резонансної лінії зростає при підвищенні температури за рахунок збільшення коливань фононів, а значить зменшення часу спін-ґраткової релаксації.

У той же час для широкого кола магнетиків часто спостерігається так зване критичне розширення лінії поглинання при наближенні з боку високих температур до температури магнітного впорядкування. Так як ширина лінії ΔH магнітної системи є результатом конкуренції між розширенням внаслідок дипольної взаємодії і звуженням внаслідок обмінної взаємодії. Температурна залежність відношення енергій дипольної взаємодії до обмінної повинно відобразитися в залежності $\Delta H(T)$.

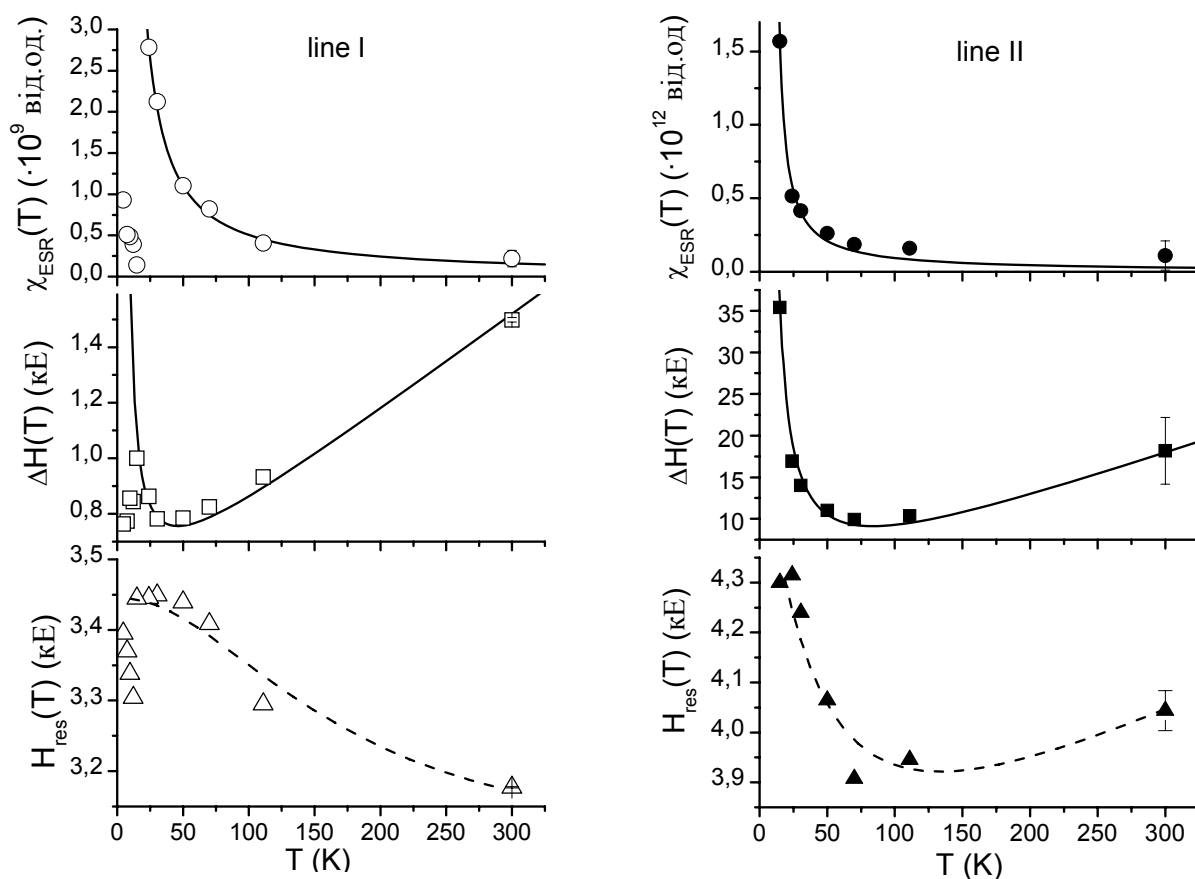


Рис. 5.5. Температурні залежності спінової сприйнятливості $\chi_{ESR}(T)$ (кружечки), півширини $\Delta H(T)$ (квадрати) і положення резонансної лінії $H_{res}(T)$ (трикутники) двох ліній в спектрі ЕПР монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ для $H \perp b$. Порожні і зафарбовані символи відповідають даним для лінії I і лінії II, відповідно.

Ще один механізм розширення лінії ЕПР ΔH при зниженні температури зазвичай пов'язується зі зменшенням спінових флуктуацій («уповільненням»

спінів) при наближенні до критичної температури. Зміна спін-спінового часу релаксації обмінно-звуженої лінії ЕПР призводить до критичного розширення лінії поглинання в безпосередній близькості від T_N .

На середній панелі рис. 5.5 показана температурна залежність ширини ліній I і II. Як видно на рисунку, при зниженні температури від 300 К до ~ 50 К (або ~ 75 К для лінії II) ширина лінії поглинання ΔH зменшується. При $T \sim 50$ К (або $T \sim 75$ К для лінії II) ширина лінії поглинання ΔH досягає мінімуму 0,8 кЕ (10 кЕ для лінії II), а потім знову зростає. Різке розширення резонансної лінії поблизу температури Нееля можна пояснити швидким розвитком спін-спінових кореляцій ближнього порядку. В одновимірних спінових системах істотне розширення лінії ЕПР може спостерігатися в досить широкому діапазоні температур приблизно до $10 T_N$ [137]. Беручи до уваги $T_N = 4,65$ К, розвиток критичної поведінки ΔH може починатися з температур ~ 50 К, що можна порівняти зі спостереженнями для нашої системи. При зниженні температури до $T_{cr} \equiv T_N$, ступеневий закон $\Delta H_{cr} \propto (T - T_{cr})^{-\alpha}$ приблизно описує температурну залежність ширини лінії з показником ступеня $\alpha = 1$ для 1D випадку. При температурах вище ~ 50 К (~ 75 К для лінії II) ширина лінії ЕПР переходить в режим, де процеси спін-граткової релаксації стають домінуючими, а температурну поведінку ширини лінії можна описувати лінійним законом. Таким чином, температурна поведінка $\Delta H(T)$ в інтервалі температур 15-300 К можна описати, використовуючи обидва вищезазначених механізму, рівнянням:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + A \cdot T + B \cdot (T - T_{cr})^{-1}, \quad (5.6)$$

в якому ΔH_0 , A , B і T_{cr} – чотири підгінних параметра. Результат апроксимації, використовуючи вираз (5.6) показаний суцільними лініями на рисунку 5.5 (середній панелі). Зауважимо, що на відміну від лінії I, отриманий параметр ΔH_0 для лінії II виявився близьким до нуля. Отримані величини параметра T_{cr} добре узгоджуються зі значенням T_N .

На малюнку 5.5 (нижня панель) представлена температурна залежність резонансного поля H_{res} ліній I і II. Зі зниженням температури спостерігається

невелике зміщення резонансного поля H_{res} для обох ліній. Це пов'язано з розвитком короткодіючих спин-спінових кореляцій, які діють як ефективне внутрішнє поле і викликають зміщення резонансного поля H_{res} [130]. З цим же пов'язані і інші дві характерні особливості електронного парамагнітного резонансу 1D гейзенбергівських антиферромагнетика - зрушення g -фактора з пониженням температури і значне розширення ширини резонансної лінії.

Висновки

В результаті досліджень резонансних властивостей монокристалу β -TeVO₄ на частоті $\nu = 9,397$ ГГц в діапазоні температур $4,7 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ і магнітних полів від 0 до 1,2 Т можна зробити наступні висновки:

1. Виявлено, що спектр ЕПР в монокристалі β -TeVO₄ містить дві лінії резонансного поглинання в усіх орієнтаціях магнітного поля щодо кристалографічної осі b : екстремально широкий резонанс з $\langle H_{res} \rangle \approx 6,4$ кЕ ($\langle g \rangle \approx 1,2$) і вузький резонанс з величиною резонансного поля $\langle H_{res} \rangle \approx 3445$ Е ($\langle g \rangle \approx 1,958$) на фоні широкого сигналу.

2. Вивчення кутових залежностей показало, що кутова зміна резонансного поля H_{res} і ширини лінії поглинання ΔH демонструють осьову симетрію резонансних властивостей з виділеної віссю b для обох ліній, що узгоджується з результатами магнітних досліджень.

3. В результаті аналізу отримано відношення інтенсивностей χ'_{ESR}/χ''_{ESR} для двох ліній, що дорівнює $\sim 10^{-3}$, що говорить о домінуючому вкладі широкого сигналу з аксіальним g -тензором ($g_{||} = 0,8$; $g_{\perp} = 1,6$) в спінову сприйнятливості сполуки β -TeVO₄ в широкому температурному діапазоні аж до 15 К, де цей сигнал вже не детектується.

4. Виявлено критичне розширення резонансних ліній в температурному інтервалі, що попереджує тривимірному магнітному впорядкуванню в монокристалі β -TeVO₄ $T_N = 4,65$ К. Якісний опис температурної залежності ширини лінії передбачає лінійний режим звуження резонансної лінії до мінімуму

(0,8 кЕ – для лінії I, 10 кЕ для лінії II), з подальшим обмінним розширенням за степеневим законом $\Delta H_{cr} \propto (T - T_N)^{-1}$.

5. Виявлено зміщення резонансного поля H_{res} обох ліній зі зменшенням температури, яке обумовлено розвитком спін-спінових кореляцій ближнього порядку.

РОЗДІЛ 6

ФАЗОВА ДІАГРАМА β -TeVO₄

Сукупність викладених в початкових розділах результатів показують перспективність дослідження магнітних і теплових властивостей кристала β -TeVO₄ в присутності ненульового магнітного поля для отримання додаткової інформації про виявлені низькотемпературні особливості, основні стани і фазову H - T діаграму квазіодновимірного антиферромагнетика. У даному розділі представлені результати дослідження впливу сильного магнітного поля на магнітні і теплові властивості монокристалів β -TeVO₄ при температурах нижче $T_N=4,65$ К. Оскільки β -TeVO₄ має яскраво виражену осьову анізотропію, експерименти проводилися для двох орієнтацій зовнішнього магнітного поля уздовж і перпендикулярно кристалографічній осі b . Використовуючи результати комплексних досліджень - магнітної сприйнятливості $M(T)|_{H=const}$ ($H = 0 - 5$ Т, MPMS-5XL), намагніченості $M(H)|_{T=const}$ ($H = 0 - 5$ Т, MPMS-5XL), питомої теплоємності $C_p(T)|_{H=const}$ ($H = 0 - 9$ Т, PPMS-9T) – відновлена детальна H - T фазова діаграма досліджуваного кристала для двох напрямків $H \perp b$ і $H \parallel b$.

6.1. Дослідження особливостей низькотемпературних фазових перетворень у монокристалі β -TeVO₄ в різних магнітних полях

При вивченні магнітних і теплових властивостей в попередніх розділах виявлено, що температурне положення спостережуваних фазових переходів може залежати від величини прикладеного зовнішнього магнітного поля. Для більш детального дослідження польової залежності (поведінки) температурного положення аномалій нижче 5 К були проведені вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості і питомої теплоємності при декількох фіксованих магнітних полях, спрямованих паралельно і перпендикулярно осі b . Крім того, для підтвердження існування фазової межі виміряні польові залежності намагніченості кристала при декількох температурах.

6.1.1. Низькотемпературна магнітна сприйнятливість

Для реалізації поставленого завдання проведені детальні дослідження поведінки аномалій, виявлених на магнітній сприйнятливості $\chi(T)$ монокристалічного зразка $\beta\text{-TeVO}_4$, на СКВІД магнітометрі MPMS – 5XL в температурному діапазоні $1,9 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$ в фіксованих магнітних полях до 5 Т [22]. Вимірювання $\chi(T)$ виконані в режимі повільного протягання температури зі швидкістю 0,01 К/хв, що дозволяло визначити температурне положення аномалій з точністю 0,02 К. Виявлено, що при $H||a$ і $H||c$ отримані криві $\chi(T)$ досліджуваного кристала ідентичні в рамках експериментальної помилки, тому, в подальшому, результати експериментів будуть показані тільки для двох напрямків магнітного поля $H \perp b$ ($H||a, c$) і $H||b$.

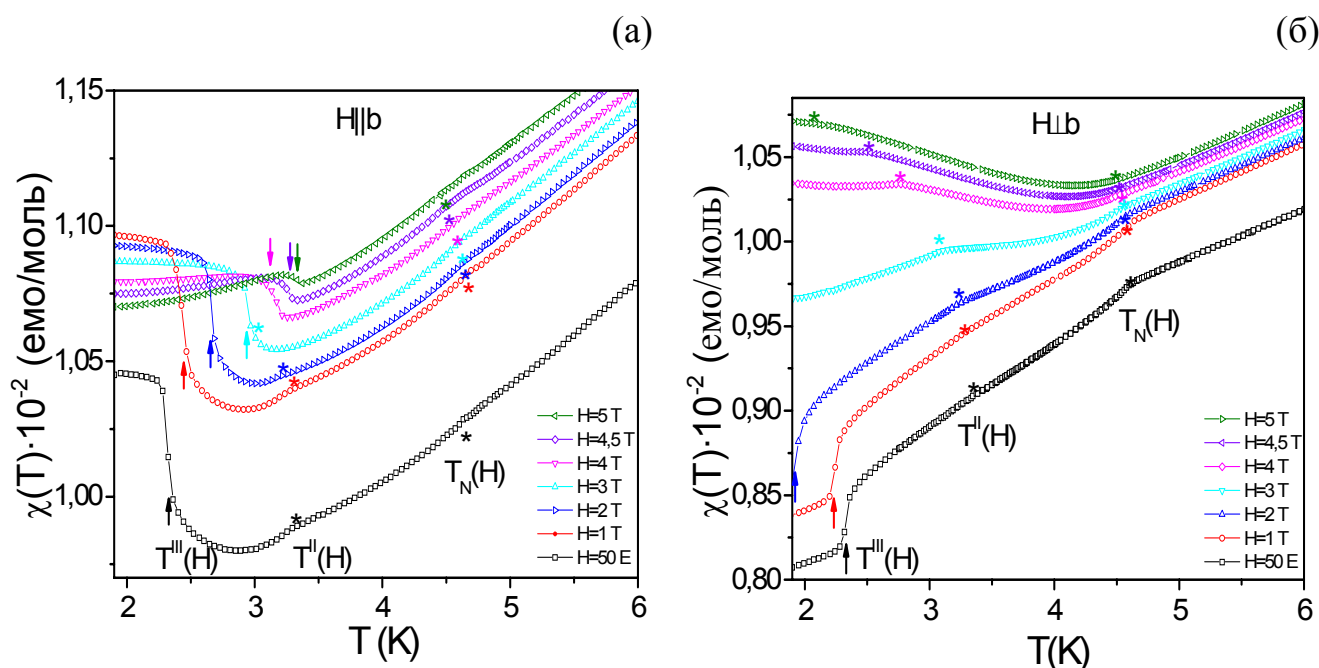


Рис. 6.1 Низькотемпературна частина магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала $\beta\text{-TeVO}_4$ в фіксованих магнітних полях $H||b$ (а) і $H \perp b$ (б). Зірочками позначені дві аномалії типу «злам», стрілочками - аномалія типу «сходінка».

На рисунку 6.1. представлені дві серії температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ в декількох фіксованих магнітних полях до 5 Т для

напрямків $H||b$ (а) і $H\perp b$ (б). На малюнку показано температурний інтервал 1,9 – 6 К. Слід зазначити, що для всіх полів при $T > 5$ К магнітна сприйнятливість $\chi(T)$ має один і той самий характер монотонного зростання із збільшенням температури, однак спостерігається слабка залежність амплітуди магнітної сприйнятливості від величини магнітного поля. Так, наприклад, збільшення вимірювального поля на 1 Т призводить до зростання величини магнітної сприйнятливості на величину $\sim 1\%$. Мабуть, це пов'язано з тим, що магнітний момент $M(T, H)$ зразка β -TeVO₄ є функцією двох параметрів: як температури T , так і магнітного поля H . Як було зазначено в розділі 3, для слабких магнітних полів нижче 0,1 Т такої польової залежності не спостерігалось [20].

В магнітних полях $H \geq 1$ Т виявлено помітний вплив магнітного поля на температурне положення трьох фазових переходів. На рисунку 6.1 зірочками позначені температурні положення двох особливостей типу «злам», стрілками - аномалії типу "сходінка". Як для $H||b$, так и для $H\perp b$ температурне положення першого переходу типу «злам» $T_N(H)$, який пов'язаний з переходом із парамагнітної у магнітовпорядковану фазу, монотонно зміщується в бік низьких температур при зростанні поля до 5 Т. Аналогічну поведінку демонструє і друга особливість типу «злам» $T^I(H)$. Однак, слід підкреслити, що це зміщення набагато більше, ніж для $T_N(H)$. Крім того, для $H||b$ перехід $T^I(H)$ спостерігається тільки в магнітних полях до 3 Т. Характер поведінки польової залежності температури переходу типу «сходінка» $T^{II}(H)$ сильно залежить від орієнтації магнітного. Так для $H||b$ із збільшенням магнітного поля ця особливість зміщується в бік високих температур, одночасно зменшуючись по амплітуді. Для $H\perp b$ ця аномалія швидко йде з експериментального діапазону (в сторону низьких температур) і вже не спостерігається в полях вище 2 Т.

6.1.2. Питома теплоємність при низьких температурах

На рисунку 6.2 представлена серія температурних залежностей питомої теплоємності $C_p(T)$ монокристалу β -TeVO₄ в температурному діапазоні від 2 К до

5 К в різних фіксованих магнітних полях до 9 Т ($H\parallel b$). Як видно з рисунка, при низьких температурах добре спостерігаються три аномалії при температурах $T_N(0) = 4,65 \pm 0,03$ К, $T^{II}(0) = 3,2 \pm 0,03$ К і $T^{III}(0) = 2,26 \pm 0,03$ К та їх температурний зсув в залежності від величини прикладеного магнітного поля. Для наочності, криві на малюнку рівномірно зміщені одна від одної вздовж осі ординат C_p . Температурне положення і польова залежність трьох виявлених аномалій добре узгоджується з даними по магнітній сприйнятливості в розділі 6.1.1.

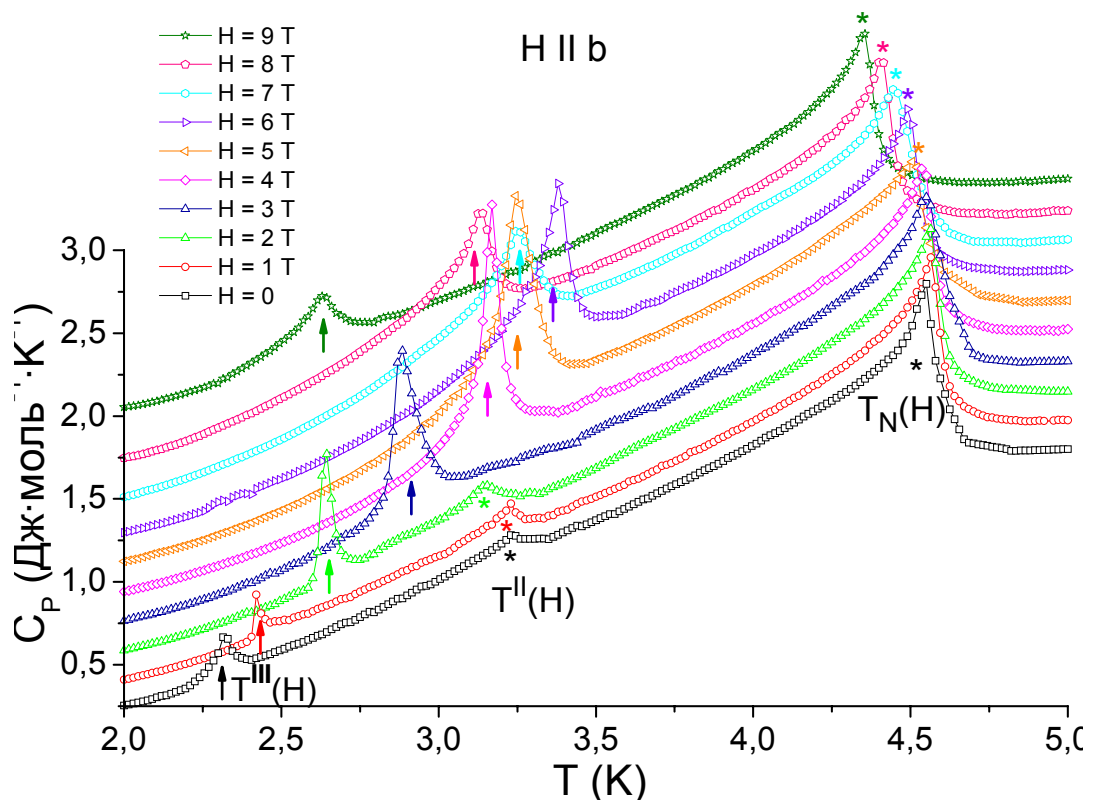


Рис. 6.2 Питома теплоємність монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в магнітних полях до 9 Т ($H\parallel b$). Температурне положення переходів позначені стрілочками для $T^{III}(H)$ і зірочками для $T^{II}(H)$ і $T_N(H)$.

На рисунку 6.3 представлені дві серії температурних залежностей питомої теплоємності $C_p(T)$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в різних фіксованих магнітних полях до 9 Т ($H\perp b$) в двох температурних інтервалах 0,1 К – 3,5 К (а) і 2,2 К – 5 К (б).

Як видно на рисунках 6.2 и 6.3 температурне положення фазових переходів $T_N(H)$, $T^{\text{II}}(H)$ та $T^{\text{III}}(H)$ і амплітуда аномалії на питомій теплоємності змінюються в залежності від величини прикладеного магнітного поля.

Для $H\parallel b$ и $H\perp b$ λ -аномалія при $T_N(H)$ монотонно зміщується в бік низьких температур зі зростанням величини магнітного поля до 9 Т. Амплітуда λ -аномалії при магнітному впорядкуванні практично не змінюється. Слід зауважити, що невелике зміщення температури фазового перетворення зі збільшенням магнітного поля характерно для фазового переходу системи з парамагнітної фази в магнітовпорядкований стан.

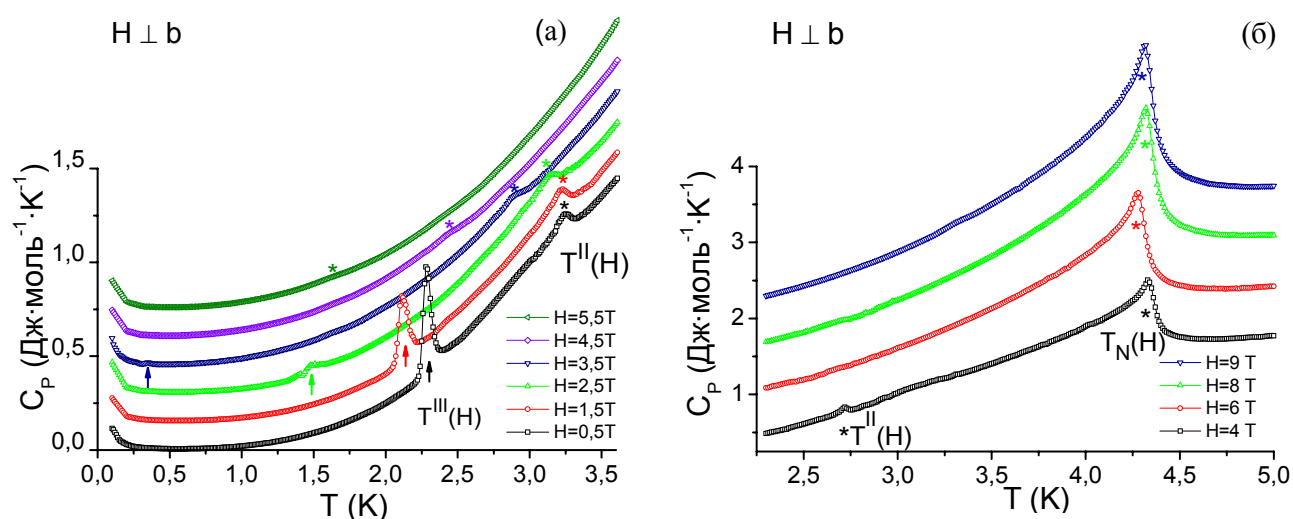


Рис. 6.3 Питома теплоємність монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ в магнітних полях від 0,5 Т до 9 Т ($H\perp b$). Температури переходів відзначені стрілочками для $T^{\text{III}}(H)$ і зірочками для $T^{\text{II}}(H)$ і $T_N(H)$.

Аналогічний рух в бік низьких температур виявлено для аномалії, що відповідає фазовому переходу $T^{\text{II}}(H)$. Однак, слід підкреслити, що для $H\parallel b$ перехід $T^{\text{II}}(H)$ спостерігається тільки в магнітних полях до 3 Т і в цьому полі зливається з аномалією $T^{\text{III}}(H)$. Вище 3 Т перехід $T^{\text{II}}(H)$ не виявляється, на відміну від орієнтації $H\perp b$.

Полюова поведінка аномалії $T^{\text{III}}(H)$ якісно відрізняється для орієнтацій магнітного поля $H\parallel b$ і $H\perp b$. Так при $H\parallel b$ цей низькотемпературний перехід зі

збільшенням магнітного поля спочатку зміщується в область високих температур зі збільшенням амплітуди, при $H = 3$ Т, поглинає аномалію $T^{\text{III}}(H)$, і при $H = 6$ Т досягає максимального температурного положення, а потім зміщується в область низьких температур. На відміну від $H||b$, при $H\perp b$ для фазового переходу $T^{\text{III}}(H)$ спостерігається тільки монотонне зміщення в область низьких температур із різким зменшенням амплітуди аномалії та в полях вище 3,5 Т не детектується.

6.1.3. Намагніченість у температурному діапазоні нижче 5 К

Як було показано в розділі 3.3 (див. рис. 3.5), польова залежність молярної намагніченості монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ зберігає лінійний режим навіть в магнітовпорядкованому стані. Оскільки крок зміни магнітного поля для відновлення кривої $M(H)$ на рис. 3.5 становив 500 Е, то слабка магнітна аномалія, що пов'язана з фазовим перетворенням, не виявлялася. Для того, щоб додатково переконатися в наявності фазової кордону $T^{\text{III}}(H)$, проведені детальні вимірювання польовій залежності намагніченості $M(H)$ з кроком зміни поля 100 Е при декількох фіксованих температурах. Основною метою експерименту було підібрати такі температури вимірювання, щоб невеликими величинами магнітного поля можна було перетнути фазову межу та індукувати магнітним полем фазовий перехід в досліджуваному кристалі.

На рисунку 6.4 показана польова залежність диференціальної магнітної сприйнятливості $\left(\frac{dM(H)}{dH}\right)_{T=\text{const}}$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ при температурах $T = 2,4$ К (червоні символи) и $T = 2,5$ К (чорні символи) при орієнтації зовнішнього магнітного поля $H||b$. Дані залежності отримано шляхом диференціювання відповідних кривих ізотермічної намагніченості $M(H)$, які зображені на вставці малюнка 6.4. Як видно з рисунка, процес диференціювання добре демонструє наявність фазового переходу з фазовою межею $T^{\text{III}}(H)$. В залежності від вибору фіксованої температури зовнішнє магнітне поле індукує магнітний фазовий перехід $T^{\text{III}}(H)$ в монокристалі $\beta\text{-TeVO}_4$, що проявляється у вигляді піків помітної

амплітуди на кривій диференційної магнітної сприйнятливості (позначені стрілками на рис. 6.4). Зміна температури експерименту на 0,1 K призводить до польового зміщення поля фазового переходу майже на 5 кЕ. Фазовий перехід відновлений по польовим залежностям $M(H)$ добре узгоджується з результатом, отриманим з температурної залежності магнітної сприйнятливості при певній парі (H, T) .

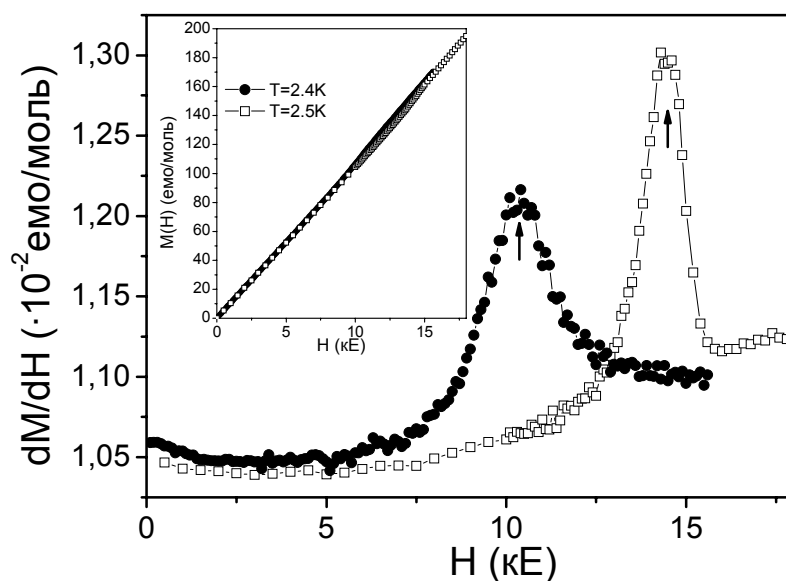


Рис. 6.4 Польова залежність диференціальної магнітної сприйнятливості $\left(\frac{dM(H)}{dH}\right)_{T=const}$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ при $T = 2,4\text{ K}$ (червоні символи) і $T = 2,5\text{ K}$ (чорні символи). На вставці показані відповідні польові залежності намагніченості $M(H)$.

Використовуючи диференціювання польової залежності намагніченості монокристалів $\beta\text{-TeVO}_4$ виявлено присутність ще одного фазового переходу, індукованого магнітним полем, в області майже повного насичення магнетика. Існування магнітного відгуку, обумовленого фазовим переходом в сильних магнітних полях, найбільш яскраво проявляється на серії польових залежностей диференціальної намагніченості $\left(\frac{dM(H)}{dH}\right)_{T=const}$, представлених на малюнку 6.5. Як видно на рисунку, добре видно додаткова аномалія $T^V(H)$ в магнітному полі

$H \sim 18,5$ Тл ($T = 1,41$ К). Польове положення аномалії трохи зміщується при підвищенні температури. При температурах вище 3,55 К фазовий перехід не детектується.

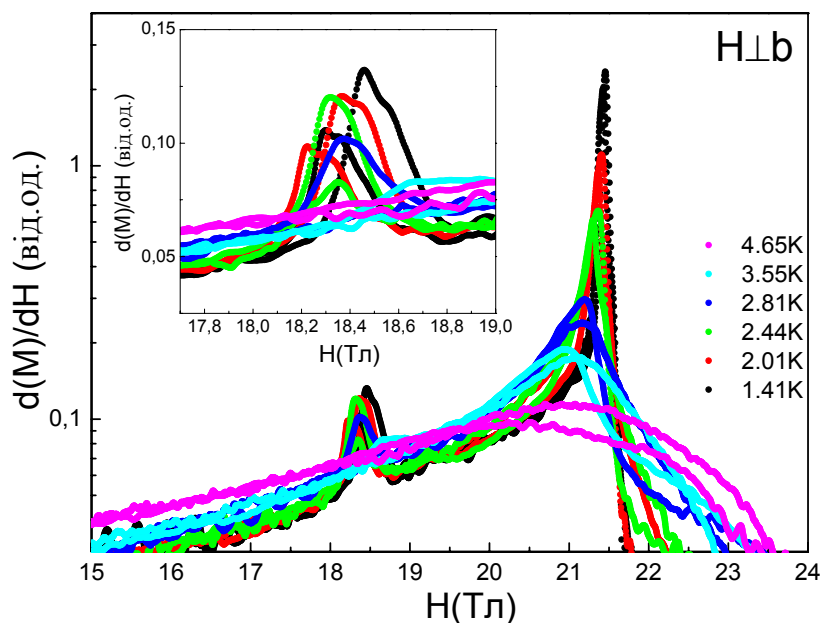


Рис. 6.5 Польові залежності диференціальної молярної намагніченості $\left(\frac{dM(H)}{dH}\right)_{T=const}$ монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ при різних температурах в імпульсних магнітних полях ($H \perp b$).

Крім того, в магнітних експериментах в сильних імпульсних магнітних полях добре реєструється фазовий перехід, пов'язаний з повним насиченням спінової системи, поле якого складає $2H_E \sim 21,4$ Тл (див. рис. 6.5). Поле насичення не має помітної температурної залежності, а тільки розширюється з підвищенням температури до T_N .

6.2. Фазова діаграма монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$

Використовуючи в сукупності результати усіх досліджень – магнітної сприйнятливості $M(T)|_{H=const}$ (H до 5 Тл), намагніченості $M(H)|_{T=const}$ і похідною

намагніченості $\left(\frac{dM(H)}{dH}\right)_{T=const}$ (H до 40 Тл), питомої теплоємності $C_P(T)|_{H=const}$

($H = 0 - 9$ Тл) – відновлені всі деталі фазової H - T діаграми монокристалу β -TeVO₄ при двох орієнтаціях магнітного поля $H \perp b$ і $H \parallel b$.

На рисунку 6.6 представлено фазова діаграма монокристалу β -TeVO₄ при двох орієнтаціях магнітного поля $H \perp b$ (а) і $H \parallel b$ (б). Різними символами показані п'ять фазових меж, які поділяють весь простір діаграми на п'ять областей. Парамагнітна фаза (PM) відокремлена фазовою межею $T_N(H)$ від магнітовпорядкованих станів, що складаються з чотирьох різних областей, позначених як AF^I, AF^{II}, AF^{III} і AF^{IV}. Слід зазначити, що всі фази AF^I, AF^{II}, AF^{III} є магнітовпорядкованими станами антиферомагнетика β -TeVO₄. Визначити природу фази AF^{IV} за допомогою використаних в дисертації експериментальних методик не можливо. Але, оскільки фаза AF^{IV} знаходиться в області полів близьких до поля повного насичення $2H_E$, і на кривих $M(H)$ перехід виглядає, як невеликий злам (рис. 3.6), то можна припустити, що це один із станів антиферомагнетика β -TeVO₄.

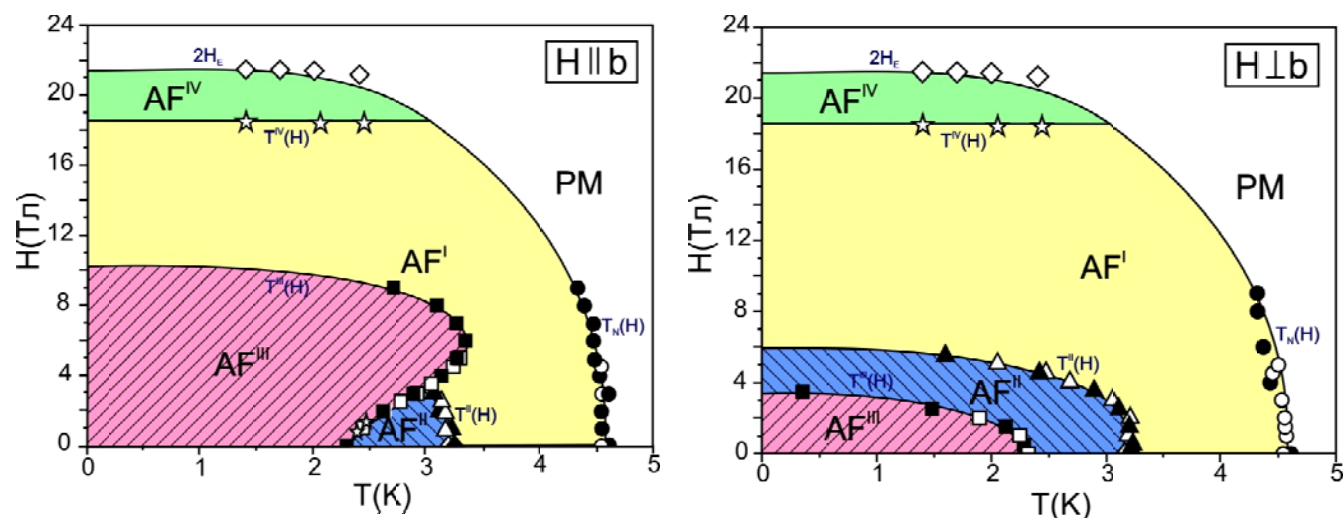


Рис. 6.6 Фазова H - T діаграма монокристалу β -TeVO₄ при орієнтації магнітного поля $H \parallel b$ (а) і $H \perp b$ (б). Світлими символами позначені дані магнітних експериментів ($M(T)|_{H=const}$ і $M(H)|_{T=const}$), темними – теплових ($C_P(T)|_{H=const}$).

Фазова межа $T_N(H)$. Як видно на рисунку 6.6, при збільшенні зовнішнього магнітного поля температура фазового переходу $T_N(H)$ (межа розділу PM-AF^I) зміщується на 0,35 К в сторону низьких температур від $T_N = 4,65$ К ($H = 0,05$ кЕ) до $\sim 4,3$ К ($H = 9$ Тл). Нагадаємо, що $T_N = 4,65$ К була визначена як температура Нееля (див. розд. 3), тому ця фазова межа є межею розділу парамагнітного і магнітовпорядкованого стану антиферромагнетика. Межа розділу фаз ізотропна і її температурне положення $T_N(H)$ не залежить від напрямку прикладеного поля.

Для антиферромагнетика польову залежність температури переходу з парамагнітної у магнітовпорядковану фазу поблизу T_N можна отримати з теорії фазових переходів 2-го роду, використовуючи розкладання термодинамічного потенціалу в ряд. В цьому випадку зсув температури переходу має бути пропорційним квадрату прикладеного поля H . Для опису межі $T_N(H)$ (PM-AF^I) було використано такий вираз [138]:

$$T_N(H) = T_N \left(1 - \left(\frac{H}{2H_E} \right)^2 \right), \quad (6.1)$$

де використовуємо $T_N = 4,65$ К для β -TeVO₄ як температуру фазового переходу в нульовому магнітному полі, $2H_E$ – ефективне поле обмінної взаємодії спінової системи (поле насичення). Суцільною лінією на рис. 6.6 (а, б) показано результат розрахунку фазової межі, використовуючи вираз (6.1) з $2H_E = 21 \pm 0,5$ Тл. Спостерігається цілком задовільна згода з експериментальними даними в околі T_N . Параметр $2H_E$ визначає ефективне поле повного насичення антиферромагнетика β -TeVO₄. Отримане значення $2H_E = 21 \pm 0,5$ Тл добре узгоджується з оцінками поля насичення при дослідженні польової залежності намагніченості β -TeVO₄ в сильних імпульсних магнітних полях. Відзначимо також, що величина $2H_E$ добре узгоджується з константою обмінної взаємодії в рамках моделі для однорідного АФМ ланцюжка спінів $S = 1/2$.

Фазова межа $T^{\text{II}}(H)$. Як видно з рисунку 6.6, фазова межа $T^{\text{II}}(H)$, яка служить розділом для AF^I-AF^{II} станів, при зростанні магнітного поля від 0 до 9 Тл ($H \perp b$) помітно зміщується в бік низьких температур від 3,28 К ($H=0$) до 2,05 К ($H=9$ Тл). У той час як при $H \parallel b$ цей фазовий перехід спостерігається тільки до

температури порядку 3 К. При детальному аналізі польової залежності цієї межі виявлено, що зміщення температури переходу $T^{\text{II}}(H)$ не описується квадратичним по H законом. Тому при описі $T^{\text{II}}(H)$ було використано наступний емпіричний вираз

$$T^{\text{II}}(H) = T^{\text{II}}(0) \sqrt{1 - \left(\frac{H}{H^{\text{II}}(0)} \right)^3}, \quad (6.2)$$

де $T^{\text{II}}(0) = 3,28$ К – температура фазового переходу в $H = 0$, $H^{\text{II}}(0)$ – граничне магнітне поле для AF^{II} стану. Суцільною лінією на рис. 6.6 (а, б) показаний результат розрахунку за формулою (6.2) з параметром $H^{\text{II}}(0) = 6 \pm 0,5$ Тл. Як видно з рисунку, вираз (6.2) цілком задовільно описує польову залежність температури другого фазового переходу $T^{\text{II}}(H)$. Таким чином, була отримана оцінка області полів стійкості фази AF^{II} при $T \rightarrow 0$ ($0 \leq H \leq H^{\text{II}}(0)$). Відзначимо, що в температурному інтервалі 3,00 – 3,28 К поведінка фазової межі $T^{\text{II}}(H)$ не залежить від напрямку магнітного поля.

Фазова межа $T^{\text{III}}(H)$. Розглянемо властивості низькотемпературної фази AF^{III} . Вплив зовнішнього магнітного поля на температуру переходу $T^{\text{III}}(H)$ для межі AF^{II} - AF^{III} фаз дуже відрізняється для двох орієнтацій магнітного поля $H \parallel b$ і $H \perp b$ (див. рис. 6.6). Для $H \perp b$ зі збільшенням магнітного поля температура фазового переходу швидко зміщується в бік низьких температур від 2,26 К ($H=0$) до 0,38 К ($H=3,5$ Тл) і в полях вище 3,5 Тл виходить за межі доступного експериментального діапазону. В той час як для $H \parallel b$ межа $T^{\text{III}}(H)$ зі зростанням магнітного поля спочатку зміщується від 2,26 К в область високих температур (що протилежно напрямку зсуву для $H \perp b$), при $H = 6$ Тл досягає максимального температурного положення 3,38 К, а потім зміщується в область низьких температур. Простежити за фазовою межею вище 9 Тл для $H \parallel b$ не було експериментальної можливості. В роботі [139] було показано, що для $H \parallel b$ фаза AF^{III} стійка в магнітних полях до 10 Тл.

При $H \perp b$ для опису польової залежності фазової межі $T^{\text{III}}(H)$ для AF^{II} - AF^{III} фаз використано наступний емпіричний вираз:

$$T^{\text{III}}(H) = T^{\text{III}}(0) \sqrt{1 - \left(\frac{H}{H^{\text{III}}(0)} \right)^2}, \quad (6.3),$$

де $T^{\text{III}}(0) = 2,32$ К – температура фазового переходу в $H = 0$ Тл, $H^{\text{III}}(0)$ – граничне магнітне поле AF^{III} фази. Суцільною лінією на рис. 6.6 (б) показано результат розрахунку за формулою (6.3) з параметром $H^{\text{III}}(0) = 3,5 \pm 0,2$ Тл. Як видно на рисунку, вираз (6.3) досить добре описує польову залежність фазової межі $T^{\text{III}}(H)$. Спроб описати фазову межу $\text{AF}^{\text{II}}\text{-AF}^{\text{III}}$ для $H||b$ зважаючи на складну польову поведінку не робилось. Уточнення виду емпіричних виразів (6.2) і (6.3) вимагає подальших теоретичних обґрунтувань.

Як видно на рис. 6.6 (а), при $H||b$ існує точка співіснування трьох фаз $\{\text{AF}^{\text{I}}, \text{AF}^{\text{II}}, \text{AF}^{\text{III}}\}$ з координатами $H^* = 3,2 \pm 0,1$ Тл і $T^* = 3,0 \pm 0,1$ К. Для $T < T^*$ фазова межа $T^{\text{III}}(H)$ є лінією розділу $\text{AF}^{\text{II}}\text{-AF}^{\text{III}}$ фаз, а вище для $T > T^*$ ця ж фазова межа $T^{\text{III}}(H)$ розділяє $\text{AF}^{\text{I}}\text{-AF}^{\text{III}}$ фази. При цьому фазова межа $T^{\text{II}}(H)$ припиняє своє існування при температурі $T^* = 3,0$ К.

Фазова межа $T^{\text{IV}}(H)$. Фазова межа $T^{\text{IV}}(H)$ розділяє дві AF^{II} і AF^{IV} області антиферомагнітного стану в сильному магнітному полі $H = 18,5$ Тл поблизу повного насичення системи $2H_E = 21,4$ Тл. Це фазове перетворення добре спостерігається на кривих диференціальної намагніченості в сильних імпульсних магнітних полях (див. роз. 6.1.3). Температурні дослідження нижче T_N показали, що фазовий перехід $T^{\text{IV}}(H)$ існує до температури ~ 3 К. Оскільки ця температура переходу магнитовпорядоченого стану, який реалізується в полі $\sim 0,86 \cdot 2H_E$, то з цього випливає, що межа розділу РМ – АФМ сильно відхилена від залежності вираження (6.1) в сторону більш високих температур у порівнянні з теорією фазових переходів 2-го роду.

Повне насичення системи при $2H_E$. Дослідження температурних залежностей намагніченості у сильних імпульсних магнітних полях показало, що поле повного насичення дорівнює $2H_E = 21,4$ Тл і не залежить від температури, принаймні до температур 3 К. Слід зазначити, що величина поля насичення 21,4 Тл не залежить від орієнтації магнітного поля.

Таким чином, відновлена детальна фазова H - T діаграма монокристалу β -TeVO₄, яка показує складну природу магнітних станів в присутності магнітного поля і наявність багатьох різних фаз магнітовпорядкованого стану антиферромагнетика.

Такі складні фазові діаграми з каскадами фазових перетворень нижче температури магнітного впорядкування спостерігалися в ряді квазіодновимірних магнетиків, таких як LiCu₂O₂ і NaCu₂O₂ з спіральної типом антиферромагнітної структури у ланцюжку [19, 140]. В роботі [20, 149] зроблено припущення, що подібна спіральна структура утворюється і в досліджуваній сполуці β -TeVO₄.

6.3. Анізотропія магнітних властивостей квазіодновимірного фрустрованого антиферромагнетика β -TeVO₄

Проведені магнітні і теплові дослідження переконливо продемонстрували, що сполука β -TeVO₄ з температурою Нееля $T_N = 4,65$ К є ще одним представником сімейства квазіодновимірних спінових $S=1/2$ систем, в яких сильна фрустрація в зигзагоподібному спіновому ланцюжку обумовлена конкуренцією ферромагнітної NN і антиферромагнітної NNN обмінних взаємодій з величиною відношення обмінів $\alpha = -J_2/J_1 = 0,77$ [23]. Мікроскопічний аналіз всіх можливих обмінних зв'язків в сполуці β -TeVO₄ [127] підтвердив правильність вибору 1D J_1 - J_2 моделі з двома домінуючими взаємодіями приблизно однакової амплітуди: ферромагнітного знака для обміну між найближчими сусідами $J_1/k_B = -38,33$ К і антиферромагнітного знака для обміну між наступними за найближчими сусідами $J_2/k_B = 29,48$ К в зигзагоподібному спіновому ланцюжку іонів V⁴⁺ ($S = 1/2$). Оцінки величини інших існуючих обмінних взаємодій дають майже на порядок величини менші значення і, отже, ці зв'язки можуть розглядатися тільки як слабкі збурення ізольованою J_1 - J_2 моделі, для якої основні властивості визначаються тільки величиною $\alpha = -J_2/J_1$ (такий вид відношення обмінів обраний для отримання позитивного знака α для взаємодій різного знака).

До класу квазіодновимірних систем, в яких спостерігається або передбачається наявність далекого гелікоїдального порядку, відноситься кілька сполук [80]. Магнітні і теплові властивості цих систем добре описуються одновимірною J_1 - J_2 моделлю, для них визначені амплітуди обмінних взаємодій (параметр фрустрації α), а також кути повороту спінів $\theta = \pm \arccos(-J_1/4J_2)$ в спіральній спіновій структурі. Для того, щоб з'ясувати чи належить монокристал β -TeVO₄ до цього класу сполук, проведено наступний порівняльний аналіз.

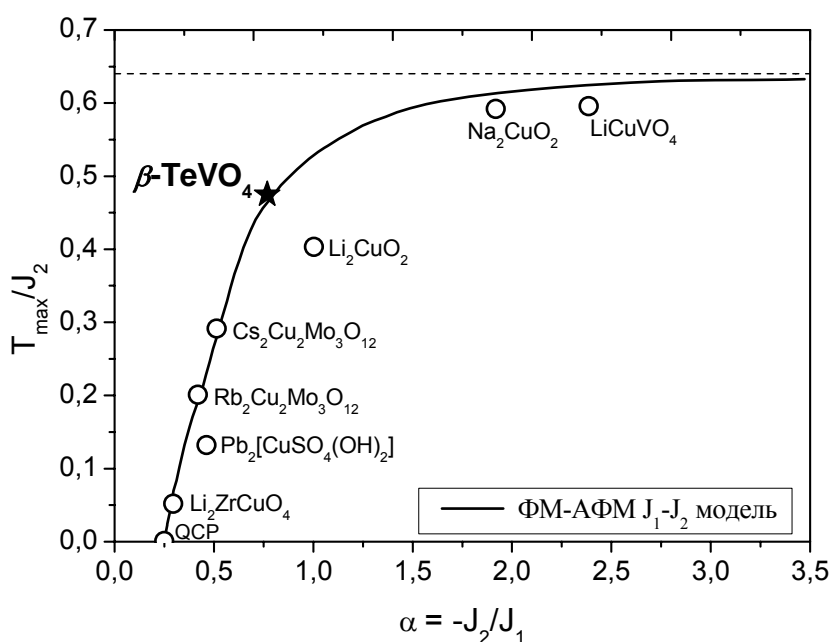


Рис. 6.7 Температура максимуму T_{max} магнітної сприйнятливості, нормованої на обмін J_2 , як функція параметру $\alpha = -J_2/J_1$. Положення максимуму магнітної сприйнятливості досліджуваного монокристалу β -TeVO₄ показано зірочкою.

На рисунку 6.7 представлена залежність температури максимуму T_{max} магнітної сприйнятливості, нормованої на константу обмінної взаємодії J_2 , в залежності від параметру $\alpha = -J_2/J_1$ [80]. Для різних квазіодновимірних сполук відповідні температури максимумів магнітної сприйнятливості показані на рисунку кружками. Суцільною лінією зображена розрахункова крива залежності нормованої величини T_{max}/J_2 як функції параметра α , отримана з використанням

1D J_1 - J_2 моделі. Зірочкою позначено положення нормованої температури максимуму магнітної сприйнятливості для досліджуваного монокристалу β -TeVO₄.

Як видно на рисунку 6.7, температура максимуму магнітної сприйнятливості T_{\max}/J_2 для декількох сполук (Li₂CuZrO₄, Cs₂Cu₂Mo₃O₁₂, Rb₂Cu₂Mo₃O₁₂), в тому числі і для монокристалу β -TeVO₄, добре співпадають з розрахунковою кривою, що отримана в рамках J_1 - J_2 моделі. Дані сполуки є практично ідеальними прикладами 1D спінових систем, для опису яких добре підходить J_1 - J_2 модель для двох констант обмінної взаємодії в ланцюжку. Відхилення від теоретичної кривої для J_1 - J_2 моделі може бути пов'язано або з більш складною топологією обмінних взаємодій в ланцюжку (врахування взаємодії більш високого порядку), або із впливом існуючих ненульових міжланцюжкових взаємодій.

Для пояснення природи і різноманіття існуючих низькотемпературних фаз AF^I, AF^{II}, AF^{III} и AF^{IV} магнітовпорядкованого антиферомагнітного стану в монокристалі β -TeVO₄ слід нагадати основні властивості магнетиків зі спіральним типом магнітного порядку. Як було описано в розділі 1.6, одновимірна спінова $S = 1/2$ система (1D J_1 - J_2 модель) з конкуруючими обмінними взаємодіями феромагнітного знака $J_1 < 0$ між найближчими сусідами (NN) і антиферомагнітного знака $J_2 > 0$ між наступними за найближчими сусідами (NNN) демонструє наявність великого різноманіття різних квантових станів при низьких температурах у присутності зовнішнього магнітного поля [7, 97].

При класичному розгляді поведінки ізотропної J_1 - J_2 моделі в нульовому магнітному полі в залежності від величини відношення конкуруючих різнознакових обмінів $\alpha = -J_2/J_1$, основний стан спінової системи буде або феромагнітним і колінеарним для $0 < \alpha < 0,25$, або при $\alpha > 0,25$ в спінових ланцюжках буде реалізовуватися гелікоїдальний магнітний порядок з кутом розвороту сусідніх спінів в ланцюжку $\theta = \arccos(J_1/4J_2)$ (часто так звана неспіввимірна фаза с $S_{tot} = S_{tot}^z = 0$) [74]. Незважаючи на те, що природа спірального спінового порядку в зигзагоподібному ланцюжку обумовлена в

основному тільки двома конкуруючими взаємодіями J_1 і J_2 , при низьких температурах сильні квантові спін-спінові флуктуації (поряд зі слабкими міжланцюжковими взаємодіями) в присутності подмагнічувального поля можуть істотно дестабілізувати (або модифікувати) класичний гелікоїдальний порядок, створюючи при цьому нові спін-модульовані структури.

Таким чином, було передбачено для ізольованою J_1 - J_2 моделі існування екзотичної фази з далекодіючим вектором хірального порядку (VC фаза, Vector Chiral phase) в слабких магнітних полях (або при малих величинах намагніченості системи) [97]. При збільшенні магнітного поля для певних діапазонів зміни величини α відбувається перехід з VC фази в кілька різних спін-мультипольних фаз з утворенням квантових магنونих зв'язаних станів типу $p = 2, 3, 4$ «спін-фліпа» подібно Томонага-Люттенгерівської рідини (див.рис.6.8). Кожен підтип мультипольної фази (для фіксованого $p=2, 3, 4$) має подальше розбиття на дві підобласті: в помірних полях спостерігається утворення стану хвилі спінової щільності (SDW_p фаза), а в сильних полях, поблизу майже повного насичення системи, стабілізація або квадрупольної ($p = 2$), або октупольної ($p = 3$). Таким чином, прояв характерних властивостей того чи іншого спін-модульованого фазового стану квазіодновимірних систем стає сильно залежним не тільки від відношення α , а й від величини подмагнічувального зовнішнього магнітного поля або ступеня намагніченості речовини у порівнянні з рівнем повного насичення.

Таким чином, враховуючи все вищевикладене та приймаючи до уваги значення відношення констант обмінної взаємодії $\alpha = -J_2/J_1 = 0,77$ (на рис.6.8 показано вертикальної жовтою лінією) для монокристала β -TeVO₄, можна класифікувати всі виявлені низькотемпературні стани AF^I, AF^{II}, AF^{III} і AF^{IV} відповідно до теоретичних передбачень. Будемо вважати, що в досліджуваній сполуки формується неспіввимірною спіральна магнітна структура і, відповідно до класичної теоретичної оцінки $\theta = \pm \arccos(-J_1/4J_2)$, кут повороту спінів у ланцюжку становить 71° для спіральної магнітної структури монокристала β -TeVO₄.

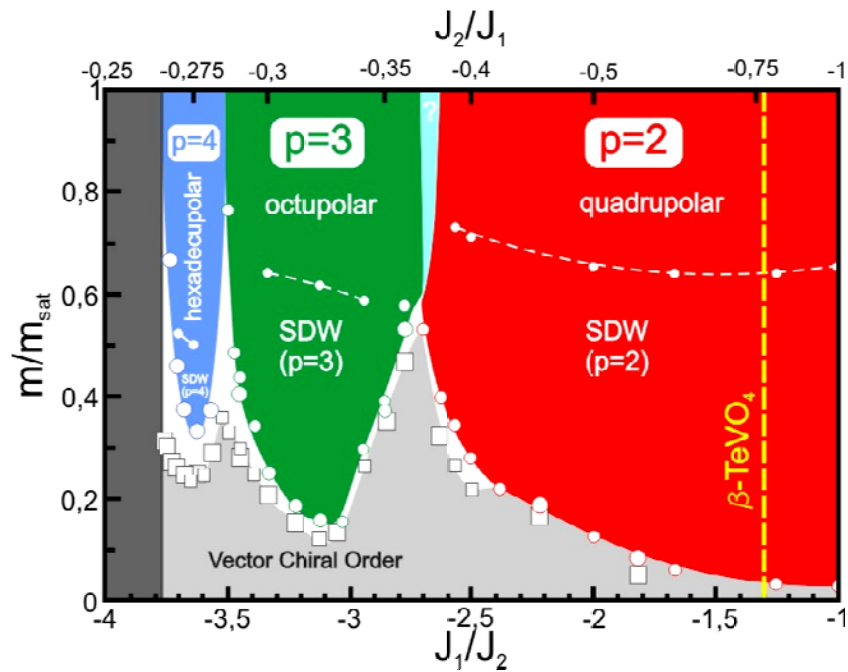


Рис. 6.8 Фазова діаграма для фрустрованого ланцюжка в координатах $m/m_s=f(J_1/J_2)$.

Як видно на рисунку 6.8, в області слабких полів $H \neq 0$, коли намагніченість системи мала, залишається стійкою так звана хіральна фаза з далеко діючим вектором хірального порядку (VC фаза), яка відповідає фазі AF^{III} на фазовій H - T діаграмі монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ (див. рис .6.6). На відміну від теоретичних передбачень для ізотропної моделі це фазовий стан виявився просторово анізотропним і його стійкість залежить від орієнтації зовнішнього магнітного поля. При $H \perp b$ максимальне поле стійкості VC фази обмежено 3,5 Тл, в той час як при $H \parallel b$ цей стан може існувати до ~ 10 Тл. При збільшенні магнітного поля система переходить з VC фази в стан хвилі спінової щільності ($SDW_{p=2}$ фаза) (див. рис. 6.8) і в наших позначеннях це збігається з AF^{I} фазою. Стан хвилі спінової щільності існує як в нульовому полі вище $T^{\text{II}}=3,28$ К аж до переходу в парамагнітний стан, так і в сильних магнітних полях до 18,5 Тл. В сильних магнітних полях при $18,5 < H < 2H_E = 21,4$ Тл система переходить з $SDW_{p=2}$ фази в квадрупольну фазу з $p=2$ (див. рис. 6.8), якій відповідає AF^{IV} фаза на фазовій H - T діаграмі монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$ (див. рис. 6.6). Квадрупольна фаза в монокристалі

β -TeVO₄ спостерігається тільки до температур ~ 3 К. Фаза AF^{II} є проміжною фазою між VC і SDW_{p=2} фазами, і ідентифікувати її, використовуючи теоретичну діаграму для ізотропної J_1 - J_2 моделі, досить складно.

Визначити структуру проміжної AF^{II} фази вдалося колективу авторів Pregelj et al. у роботі [129]. За допомогою детальних нейтронних експериментів відновлені магнітні структури всіх спостережуваних спін-модульованих станів гелікоїдального порядку в ненульових магнітних полях в кристалі β -TeVO₄. Виявлено, що при $T < T_N$ в магнітовпорядкованому стані монокристалу β -TeVO₄ формується гелікоїдальний порядок, так звана SDW_{p=2} фаза з вектором поширення $\mathbf{k}=(-0,195, 0, 0,413)$. У повній відповідності з передбаченнями для фрустрованної 1D J_1 - J_2 моделі з конкуруючими обмінними взаємодіями [7, 97] отримана характеристика основного стану - низькотемпературної VC фази з далекодіючим вектором хірального порядку з вектором поширення $\mathbf{k}=(-0,208, 0, 0,423)$ при $T < 2,26$ К, який майже збігається з вектором для SDW_{p=2} фази. Таким чином, зниження температури від T_N до найнижчих температур не сильно впливає на період гелікоїдального порядку. В температурному інтервалі $2,26 < T < 3,28$ К між областями VC і SDW_{p=2} формується полоскова спін-модульована структура (SS фаза, spin-stripe phase) з появою додаткового індексу модуляції $\mathbf{k}'=(-0,233, 0, 0,442)$.

Для того, щоб виявити різницю в поведінці фазових станів в монокристалі β -TeVO₄ в залежності від напрямку зовнішнього магнітного поля, були поєднані дві фазові діаграми при $H \parallel b$ і $H \perp b$, представлені на малюнку 6.6 (а, б). На малюнку 6.9 показана повна фазова H - T діаграма кристала β -TeVO₄. Як видно на рисунку, більшість фазових меж добре збігаються при різних орієнтаціях магнітного поля, що вказує на ізотропні властивості фазових станів, як і очікується для ізотропної 1D J_1 - J_2 моделі з двома конкуруючими взаємодіями. Смугова фаза (SS фаза) і стан хвилі спінової щільності (SDW_{p=2} фаза) є ізотропним по відношенню до напрямку магнітного поля, тоді як основний низькотемпературний стан (VC фаза) має яскраво виражену аксіальну симетрію по відношенню до напрямку кристалографічної осі b . Таким чином, температуру

$T^{\text{III}} = 2,26$ К можна інтерпретувати як критичну температуру квантового 1D магнетика.

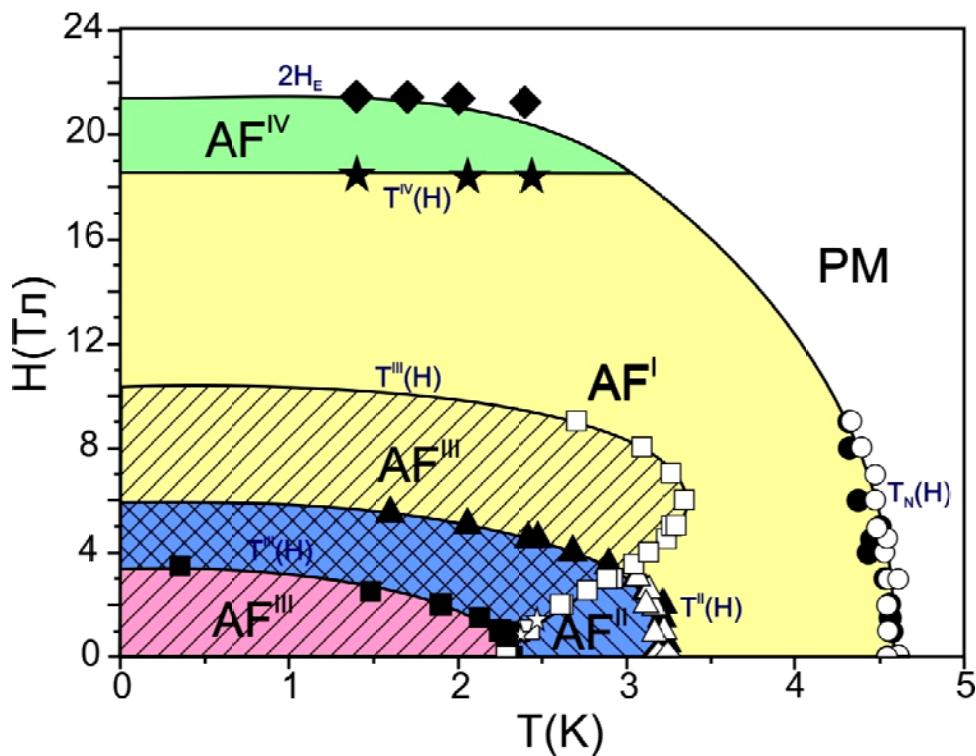


Рис. 6.9 Повна фазова H - T діаграма монокристалу $\beta\text{-TeVO}_4$. Світлі символи - дані, отримані з магнітних і теплових експериментів ($M(T)|_{H=\text{const}}$, $M(H)|_{T=\text{const}}$, $C_P(T)|_{H=\text{const}}$) для напрямку магнітного поля $H||b$, темні символи - для напрямку магнітного поля $H\perp b$

Висновки

В результаті досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Використовуючи результати досліджень магнітної сприйнятливості $M(T)|_{H=\text{const}}$ (H до 5 Т), намагніченості $M(H)|_{T=\text{const}}$ (H до 40 Т), питомої теплоємності $C_P(T)|_{H=\text{const}}$ ($H = 0 - 9$ Тл), відновлена повна фазова H - T діаграма квази-1D антиферромагнетика $\beta\text{-TeVO}_4$.

2. Показано, що виявлене різноманіття фазових станів квазіодновимірного антиферромагнетика $\beta\text{-TeVO}_4$ можна пояснити, використовуючи теоретичні уявлення для ізотропної 1D J_1 - J_2 моделі з двома

конкуруючими взаємодіями. Отримано якісну згоду з експериментом, що пояснює наявність чотирьох різних спін-модульованих фаз.

3. Виявлено хороші ізотропні властивості більшості фазових станів (поведінки фазових меж), що повністю узгоджується з результатами ізотропної 1D J_1 - J_2 моделі з двома конкуруючими взаємодіями. Виняток становить VC фаза, яка має яскраво виражену осьову симетрію по відношенню до осі b .

4. При $H||b$ виявлена точка співіснування трьох фаз (трикритична точка) з координатами $H^* = 3,2 \pm 0,1$ Тл и $T^* = 3,0 \pm 0,1$ К. Наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі обумовлена анізотропними властивостями хіральної фази з далекодіючим вектором хірального порядку (VC фаза) і її стійкістю в більш сильних магнітних полях (до ~ 10 Тл).

ВИСНОВКИ

Конкретні фізичні результати досліджень, що представлені в дисертаційній роботі, приведені в кінці кожного розділу. Тут сформульовані основні результати та висновки роботи.

1. Встановлено, що сполука β -TeVO₄ є магнетиком зі слабо взаємодіючими зигзагоподібними ланцюжками іонів ванадію V⁴⁺ зі спіном $S = 1/2$. Показано, що міжланцюжковий обмін $|J'|/k_B \sim 0,8$ К значно менший за внутрішньоланцюжкові взаємодії, що визначає сполуку β -TeVO₄ як квазіодновимірну спінову систему.

2. Встановлено, що ланцюжки V⁴⁺ є фрустрованою спіноювою системою із близькими значеннями констант обмінних взаємодій - феромагнітної між найближчими сусідніми магнітними іонами $J_1/k_B = -38,33$ К та антиферомагнітної між наступними за найближчими сусідами $J_2/k_B = 29,48$ К. Виявлено, що існування гелікоїдального магнітного порядку при низьких температурах та наявність феромагнітних спін-спінові кореляцій в високотемпературній області пояснюється сильною конкуренцією різнознакових обмінних взаємодій.

3. Встановлено, що слабка аксіальна анізотропія резонансних та магнітних властивостей монокристалу β -TeVO₄ щодо кристалічної осі b зумовлена незначною анізотропією g -тензору спектроскопічного розщеплення іону ванадію.

4. Виявлено низькотемпературні магнітні фазові переходи у β -TeVO₄ між різними станами спін-модульованої магнітної структури. Встановлено лямбда-подібну аномалію на температурній залежності питомої теплоємності при $T_N = 4,65$ К, яка свідчить про перехід другого роду у впорядковану фазу. Виявлено максимум теплоємності при $T^{II} = 3,18$ К і встановлено, що він не супроводжується температурним гістерезисом, що свідчить про наявність нового фазового переходу другого роду. Крім того, 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 β -TeVO₄. Експериментально виявлена трикритична точка 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 спін-модульовані фази. Наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі обумовлено анізотропними властивостями хіральної фази. Особливості спін-модульованих фаз магнітовпорядкованого стану магнетика описано в рамках одновимірної J_1 - J_2 моделі з двома конкуруючими різнознаковими обмінними взаємодіями.

На завершення хочу висловити свою щирю вдячність моєму науковому керівнику, кандидату фізико-математичних наук Володимиру Олександровичу Пашенку за вибір актуального і перспективного напрямку досліджень, розуміння, тепле відношення та постійну увагу на всіх етапах роботи.

Дякую своєму колезі та співавтору Блудову О.М. за допомогу в проведенні експериментів, досвідчені поради і дружню підтримку в процесі роботи над дисертацією, а також співробітникам відділу магнетизму ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за доброзичливість і творчу атмосферу. Висловлюю подяку своїм закордонним співавторам P. Lemmens, H. Berger, які забезпечили зразками для досліджень; T. Zajarniuk, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, які надали нам можливість для проведення теплових досліджень; A. Stepanov – для допомоги в резонансних дослідженнях; S. Schäfer – за надану можливість теоретичного моделювання отриманих результатів.

Я глибоко вдячна академікові Національної академії наук України Сергію Леонідовичу Гнатченку за постійну увагу до роботи, турботу і підтримку при виконанні дисертації.

А також хочу висловити подяку Гнезділову Володимиру Петровичу, Славіну Віктору Валерійовичу та Звягіну Андрію Анатолійовичу за проявлений інтерес і корисні зауваження до роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bethe H. A. Zur Theorie der metalle / H.A. Bethe // Z. Phys. – 1931. – V.71, №3-4. – P. 205-226.
2. Faddeev L. D. What is the spin of a spin wave? / L.D. Faddeev, L.A. Takhtajan // Phys. Lett. A – 1981. –V.85, №6-7. – P. 375-377.
3. Haldane F.D.M. Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state / F.D.M. Haldane // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V.50, №15. – P. 1153-1156.
4. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W.J.L. Buyers, R.M. Morra, R.L. Armstrong [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V.56, № 4. – P. 371-374.
5. Presumption for a quantum energy gap in the quasi-one-dimensional $S = 1$ Heisenberg antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ / J.P. Renard, M. Verdaguer, L.P. Regnault [et al.]// Europhysics Letters – 1987. – V. 3, № 8. – P. 945 – 952.
6. Васильев А.Н. Спиновая щель в низкоразмерных магнетиках / А.Н. Васильев, М.М. Маркина, Е.А. Попова, // ФНТ – 2005. – Т.31, В.3-4. – С.272-299.
7. Vector chiral and multipolar orders in the spin- $1/2$ frustrated ferromagnetic chain in magnetic field / Т. Hikihara, L. Kecke, Т. Momoi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – V.78, №14. – P. 144404-1 – 144404-19.
8. Hase M. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 / M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V.70, №23. – P. 3651-3654.
9. Isobe M. Magnetic susceptibility of quasi-one-dimensional compound α' - NaV_2O_5 – possible spin-Peierls compound with high critical temperature of 34 K / M. Isobe, Y. Ueda // J. Phys. Soc. Jap. – 1996. – V.65, №5. – P. 1178-1181.
10. Onoda M. Crystal structure and spin gap state of CaV_2O_5 / M. Onoda, N. Nishiguchi.// J. Solid State Chem. – 1996 – V.127, №2. – P. 359-362.
11. Observation of spin gap in CaV_2O_5 by NMR / H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda [et al.] // J. Phys. Soc. Jap. – 1996. – V.65, №8. – P. 2397–2400.

12. NaV_2O_5 as a quarter-filled ladder compound / H. Smolinski, C. Gros, W. Weber [et al.] // Phys. Rev. Let. – 1998. – V. 80, №23. – P.5164–5167.
13. Ueda Y. Vanadate family as spin-gap systems / Y. Ueda // Chem.Mat. – 1998. – V. 10, №10. – P.2653–2664.
14. The d orbital character in the spin-Peierls system NaV_2O_5 / T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe [et al.] // J. Phys. Soc. Jap. – 1997. – V.66, №10. – P. 3008–3011.
15. New inorganic spin-Peierls compound α' - NaV_2O_5 Evidenced by X-ray and neutron scattering / Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama [et al.] // J. Phys. Soc. Jap. – 1997. – V.66, №2. – P. 326–329.
16. Experimental evidence for a spin-Peierls transition in α' - NaV_2O_5 / M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel [et al.] // Zeitschrift für Physik B – 1997. – V.103. – P. 1–3.
17. Thermodynamic properties of the spin-Peierls transition in CuGeO_3 / M. Weiden, J. Kohler, G. Sparn [et al.] // Zeitschrift für Physik B – 1995. – V.98. – P. 167–169.
18. Bernet A. Microscopic model for the structural transition and spin gap formation in α' - NaV_2O_5 / A. Bernet, P. Thalmeier, P. Fulde // Phys. Rev. B – 2002. – V. 66, №16. – P. 165108-1 – 165108-16.
19. Helicoidal magnetic order in the spin-chain compound NaCu_2O_2 / L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch [et al.] // Phys. Rev. B – 2005. – V. 71, №14. – P. 140402R-1 – 140402R-4.
20. Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 chain system β - TeVO_4 / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, P. Lemmens, H. Berger. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, № 10. – P. 104447-1 – 104447-8.
21. Specific features of electron spin resonance in quasi-1D magnet β - TeVO_4 / **Yu. Savina**, A. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, A. Stepanov, P. Lemmens. // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2013. – V.15, №2. – P. 13201-1 – 13201-11, <http://mrsej.ksu.ru/contents.html#13201>.
22. Features of the magnetic properties of quasi-one-dimensional β - TeVO_4 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.

23. A study of the magnetic properties of a quasi-one-dimensional magnet β -TeVO₄ 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.
24. Heat capacity properties of quasi-one-dimensional magnet β -TeVO₄ / **Yu.A. Savina**, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, P. Lemmens, H. Berger. // Low Temp. Phys. – 2015. – V. 41, № 11. – P. 909-910.
25. Magnetic properties of the chain system β -TeVO₄ / **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.
26. Specific heat of quasi-one dimensional antiferromagnet β -TeVO₄ / Bludov O.M., **Savina Yu.O.**, Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Szewczyk A., Lemmens P., Berger H. // «Moscow International Symposium on Magnetism»: international symposium, June 20-25, 2008: book of abstracts. – Russia, Moscow, 2011. – P. 484.
27. Особенности магнитных и тепловых свойств квазиодномерного антиферромагнетика β -TeVO₄ / Блудов А.Н., **Савина Ю.А.**, Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Szewczyk A. // «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям»: Школа, 31 октября-4 ноября 2011 г.: тезисы докл. –РФ, Дубна, 2011. – С. 5.
28. Магнитные свойства квазиодномерного антиферромагнетика β -TeVO₄ / **Савина Ю.А.**, Блудов А.Н., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Lemmens P., Berger H. // "СПФКС-12": XII Всероссийская школа-семинар, 15-21 ноября 2011 г.: тезисы докл. – РФ, Екатеринбург, 2010. – С.42.
29. Магнитные и тепловые свойства квазиодномерного антиферромагнетика β -TeVO₄ / **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, A. Szewczyk // X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 6-9 грудня 2011 р.: тези доповідей – Україна, Харків, 2011. – С. 59.

30. ESR study of antiferromagnetic zigzag chain system β -TeVO₄ / **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.
31. Phase diagram of quasi-1D antiferromagnet β -TeVO₄ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Gnatchenko S., Szewczyk A. // “Low Temperature Physics”: III International Conference for Young Scientists, May 14-18, 2012: book of abstract-Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 101.
32. **Yu. Savina** Low-temperature properties of 1D spin system β -TeVO₄ / **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.
33. Thermal properties of quasi 1D spin system β -TeVO₄ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Szewczyk A. // «Low Temperatures Physics»: IV International Conference for Young Scientists, June 3-7, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 57.
34. Description of magnetic properties of β -TeVO₄ 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.
35. Thermal properties of antiferromagnetic zigzag chain system β -TeVO₄ / **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.
36. Magnetic phase diagram of β -TeVO₄ / **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.

37. Магнитные свойства квазиодномерного магнетика β -TeVO₄ в рамках J_1 - J_2 модели/ **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, 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.
38. **Yu.O. Savina** Quasi – 1D frustrated spin- $\frac{1}{2}$ magnet β -TeVO₄ / **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.
39. Катанин А.А. Магнитный порядок и спиновые флуктуации в низкоразмерных системах. / А.А. Катанин, В.Ю. Ирхин// Успехи физических наук. – 2007. – Т.177. №6. – стр.639-662.
40. Mermin N.D. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic models. / N.D. Mermin, H. Wagner// Physical review letters. – 1966. – V. 17. № 22. – 1133-1136.
41. Birgeneau R.J. Spin waves and magnetic ordering in K₂MnF₄/ R.J. Birgeneau, H.J. Guggenheim, G. Shirane // Phys. Rev. B. – 1973. – V.8, N.1. – P. 304;
42. Antiferromagnetic spin correlations in insulating, metallic, and superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄ / R.J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen [et al.] // Phys. Rev. B. – 1988. – V.38, №10. – P.6614 – 6623.
43. Magnetic excitations in the $S=\frac{1}{2}$ alternating chain compound (VO)₂P₂O₇/ A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant [et al.] // Phys. Rev. Lett.– 1997. – V.79 – P. 745 – 748.
44. Magnetic crossover and complex excitation spectrum of the ferromagnetic/antiferromagnetic spin $\frac{1}{2}$ chain system α -TeVO₄/ V. Gnezdilov, P. Lemmens, A.A. Zvyagin [et al.]// Phys. Rev. B. – 2008 – V.78 – P.184407-1 – 184407-10.
45. Spin fluctuations in $S=\frac{1}{2}$ double-linear-chain γ -LiV₂O₅ studied by ⁷Li NMR / H. Fujiwara, H. Yasuoka, M. Isobe [et al.]// Phys. Rev. B. – 1997 – V.55, N.18. – P. R11945-R11948.

46. Onoda M. $S=1/2$ zigzag-chain structure and ferromagnetism of CdVO_3 / M. Onoda, N. Nishiguchi. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999 – V.11, №3. – P. 749-758.
47. Doublet M.-L. Leading interactions in the $\beta\text{-SrV}_6\text{O}_{15}$ compound/ M.-L. Doublet, M.-B. Lepetit.// *Phys. Rev. B.* – 2005 – V.71, №7. – P. 075119-1 – 075119-7.
48. Bonner J. Linear magnetic chains with anisotropic coupling/ J. Bonner, M. Fisher// *Phys. Rev.* – 1964 – V.135, № 3A. – P. A640-A658.
49. Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus/ W. Heisenberg // *Z. für Physik* – 1928. – Vol.49.№10. – P.619-636.
50. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus/ E. Ising. // *Z. für Physik* – 1925. – Vol.31. – P.253-258.
51. Thermodynamics of spin $S = 1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains / D.C. Johnston, R.K. Kremer, M. Troyer [et al.]// *Phys. Rev. B* – 2000 – V.61, №14. – P.9558-9606.
52. Klümper A. Thermodynamics of the spin-1/2 antiferromagnetic uniform Heisenberg chain/ A. Klümper, D.C. Johnston // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.84, №20. – P.4701-4704.
53. Eggert S. Susceptibility of the spin $1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain/ S. Eggert, I. Affleck, M. Takahashi// *Phys. Rev. Lett.* – 1994 – V.73, №2. – P.332-335.
54. Klümper A. The spin- $1/2$ Heisenberg chain: thermodynamics, quantum criticality and spin-Peierls exponents /A. Klümper// *Eur. Phys. J. B* – 1998. – V.5 – P.677-685.
55. Geballe T.H. The heat capacity and magnetic properties of single crystal copper sulfate pentahydrate from 0,25 to 4 K / T.H. Geballe, W.F. Giaouque // *Jour. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74, №14. – P. 3513-3519.
56. Thermal and magnetic properties of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ below 1 K / A.R. Miedema, H. Van Kempen, T. Haseda [et al.] // *Physica.* – 1962. – V. 28. – P. 119-130.

57. Wittekoek S. Proton magnetic resonance in single crystals containing antiferromagnetic linear chains/ S. Wittekoek, T.O. Klaassen, N.J. Poulis // *Physica*. – 1968. – V. 39. – P. 293-312.
58. Willett R.D. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems / R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn. – Dordrecht: D.Reidel Publ. Co, 1985. – 615с.
59. Bonner J. Susceptibility calculations for alternating antiferromagnetic chains / J.C. Bonner, W. J. Blöte // *J. Appl. Phys.* – 1979. – V.50, №B3. – P.1810 – 1812.
60. Mohan M. Alternating linear chains in a magnetic field / M. Mohan, J.C. Bonner// *J.Appl. Phys.* – 1982. – V.53, №11. – P. 8035-8037.
61. de Groot H.J.M. High-field (40 T) magnetization studies of linear Heisenberg chains with alternating exchange / H.J.M. de Groot, L.J. de Jongh, R.D. Willett // *J.Appl. Phys.* – 1982. – V.53, №11. – P.53, P. 8038-8040.
62. Булаевский Л.Н. К теории неоднородной антиферромагнитной цепочки спинов / Л.Н. Булаевский // *ЖЭТФ*. – 1963. – Т. 44, №3. – С. 1008-1014.
63. Alternating linear-chain antiferromagnetism in copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / J.C. Bonner, S.A. Friedberg, H. Kobayashi [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1983. – V.27, №1. – P. 248 – 260.
64. Карлин Р. Магнетохимия / Р. Карлин. – Москва: Мир, 1989. – 400 с.
65. Nguyen P.T. Structure of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ / P.T. Nguyen, R.D. Hoffman, A.W. Sleight// *Materials Research Bulletin*. – 1995 – V.30, №9 – P.1055 – 1063.
66. Magnetic susceptibilities of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: A one-dimensional spin $-1/2$ Heisenberg antiferromagnet with a ladder spin configuration and a singlet ground state / D.C. Johnston, J.W. Johnson, D.P. Goshorn [et al.]// *Phys. Rev. B* – 1987 – V.35, N.1. – P.219-222.
67. Johnston D.C. Spin pairing and variable magnetic defect densities in the maleic anhydride catalyst $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ / D.C. Johnston, J.W. Johnson// *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1985. – V.23. – P.1720 – 1722.

68. Coexistence of double alternating antiferromagnetic chains in $(VO)_2P_2O_7$ / J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1999. – V.60, №9. – P.6731-6739.
69. Alternating chains with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions. Theory and magnetic properties./ J.J. Borrds-Almenar, E. Coronado, J. Curely [et al.]// *Inorg. Chem.* – 1994. – V.33, №23. – P. 5171-5175.
70. Kwek L.C. Spin chain under next nearest neighbor interaction / L.C. Kwek, Y. Takahashi, K.W. Choo // *J.Phys: Conf. Ser.* – 2009. – V.143, №1. – P.012014-1 – P010214-7.
71. Okamoto K. Fluid-dimer critical point in $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnetic Heisenberg chain with next nearest neighbor interaction / K. Okamoto, K. Nomura // *Phys.Lett.A.* – 1992. – V. 169, №6. – P. 433-437.
72. Density-matrix renormalization-group studies of the spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg system with dimerization and frustration / R. Chitra, S. Pati, H.R. Krishnamurthy [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, №9. – P. 6581-6587.
73. White S.R. Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the Kondo lattice / S.R. White, I. Affleck // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, №14. – P. 9862-9869.
74. Tonegawa T. One-dimensional isotropic spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg magnet with ferromagnetic nearest-neighbor and antiferromagnetic next-nearest-neighbor interactions / T. Tonegawa, I. Harada // *Journal of Physical Society of Japan.* – 1989. – V.58, №8. – P. 2902-2915.
75. Zigzag spin chains with antiferromagnetic-ferromagnetic interactions: Transfer-matrix renormalization group study / H.T. Lu, Y.J. Wang, S. Qin [et al.] // *Physical Review B.* – 2006. – V. 74, №13. – P. 134425-1 – 134425-9.
76. Chubukov A.V. Chiral, nematic, and dimer states in quantum spin chains / A.V. Chubukov // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, №9. – P. 4693-4696.
77. Heidrich-Meisner F. Frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ chain in a magnetic field: The phase diagram and thermodynamic properties / F. Heidrich-Meisner,

- A. Honecker, T. Vekua // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74, №2. – P. 020403(R)-1 – 020403(R)-4.
78. Dmitriev D.V. Frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ chain in a magnetic field / D.V. Dmitriev, V.Ya. Krivnov // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 73, №2. – P. 024402-1 – 024402-9.
79. Synthesis and crystal structures of $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ polymorphs / C. Dussarrat, G.C. Mather, V. Caignaert [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V.166, N.2. – 311-319.
80. Frustrated cuprate route from antiferromagnetic to ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg chains: $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ as a missing link near the quantum critical point/ S.-L. Drechsler, O. Volkova, A.N. Vasiliev [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.98, №7. – P. 077202-1 – 077202-4.
81. Hennessy M.J. Effect of interchain coupling on electron-spin resonance in nearly one-dimensional systems / M.J. Hennessy, C.D. McElwee, P.M. Richards // *Phys.Rev.B* – 1973. – V.7, №3. – P. 930-947.
82. Neutron scattering study of spin waves in one-dimensional antiferromagnet KCuF_3 / S.K. Satija, J.D. Axe, G. Shirane [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1980. – V.21, №5. – P. 2001 - 2007.
83. Unbound spinons in the $S=1/2$ antiferromagnetic chain KCuF_3 / D.A. Tennant, T.G. Perring, R.A. Cowley, S.E. Nagler // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V.70, №25. – P. 4003 – 4006.
84. Measurement of the spin-excitation continuum in one-dimensional KCuF_3 using neutron scattering / D.A. Tennant, R.A. Cowley, S.E. Nagler [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1995. – V.52, №18. – P. 13368 – 13380.
85. Effects of coupling between chains on the magnetic excitation spectrum of KCuF_3 / D.A. Tennant, S.E. Nagler, D. Welz [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1995. – V.52, №18. – P. 13381 – 13389.
86. Muon-spin-rotation measurements in infinite-layer and infinite-chain cuprate antiferromagnets: $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ and Sr_2CuO_3 / A. Keren, L.P. Le, G.M. Luke [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1993. – V.48, №17. – P. 12926-12935.

87. Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate Sr_2CuO_3 / T. Ami, M.K. Crawford, R.L. Harlow [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1993. – V.51, №9. – P. 5994-6001.
88. Fulde P. Excitations in spin chains and specific-heat anomalies in Yb_4As_3 / P. Fulde, B. Schmidt, P. Thalmeier // *Europhys. Lett.* – 1995. – V.31, №2. – P. 109-115.
89. Schulz H.J. Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains / H. J. Schulz // *Phys.Rev.Lett.* – 1996. – V.77, №13. – P. 2790-2793.
90. Starykh O. Dynamics of the spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg chain at intermediate temperatures/ O. Starykh, R.R.P. Singh, A.W. Sandvik // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, № 22. – P.14953-14967.;
91. Zvyagin A.A. Magnetic phase diagram of a quasi-one-dimensional quantum spin system / A.A. Zvyagin // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.81, №22. – P. 224407-1 – 224407-5.
92. Magnetic and resonant properties of quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO_4 / A.N. Vasil'ev, L.A. Ponomarenko, H. Manaka, [et al.]// *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64, №2. – P. 024419-1 – 024419-5.
93. Magnetic properties of $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ including a one-dimensional spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg system with ferromagnetic first-nearest-neighbor and antiferromagnetic second-nearest-neighbor exchange interactions / M. Hase, H. Kuroe, K. Ozawa [et al.]// *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.70, №10. – P. 104426-1 – 104426-6.
94. Quantum helimagnetism of the frustrated spin- $\frac{1}{2}$ chain LiCuVO_4 / M. Enderle, C. Mukherjee, B. Fak [et al.]// *Europhys. Lett.* – 2005. – V.70, №2. – P. 237-243.
95. High field magnetization of the frustrated one-dimensional quantum antiferromagnet LiCuVO_4 / M.G. Banks, F. Heidrich-eisner, A. Honecker [et al.]// *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2007. – V.19, №14. – P. 145227-1 – 145227-7.
96. Spin-modulated quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO_4 / N. Büttgen, H.A. Krug von Nidda, L.E. Svistov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76, №1. – P. 014440-1 – 014440-11.

97. Sudan J. Emergent multipolar spin correlations in a fluctuating spiral: The frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg chain in a magnetic field / J. Sudan, A. Lüscher, A.M. Läuchli // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.80, №14. – P. 140402R-1 – 140402R-4.
98. Correlation functions and excitation spectrum of the frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ chain in an external magnetic field / T. Vekua, A. Honecker, H.J. Mikeska [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76, №17. – P. 174420-1 -174420-6.
99. Kecke L. Multimagnon bound states in the frustrated ferromagnetic one-dimensional chain / L. Kecke, T. Momoi, A. Furusaki // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76. – P. 060407R-1 – 060407R-4.
100. Incommensurate antiferromagnetic order in the $S=\frac{1}{2}$ quantum chain compound LiCuVO_4 / B.J. Gibson, R.K. Kremer, A.V. Prokofiev [et al.] / *Physica B.* – 2004. – V. 350, №1-3. – P. e253–e256.
101. Ground State of the Competing Spin Chain $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ / Y. Hoshino, S. Atarashi, T. Goto [et al.]// *J.Phys.Soc.Japan: Conf. Proc.* – 2014. – V. 3. – P. 014012-1 – 014012-5.
102. Helimagnetism and weak ferromagnetism in edge-shared chain cuprates / S.-L. Drechsler, J. Richter, R. Kuzian [et al.]// *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 316, №2. – P. 306-312.
103. Meunier G. L'Oxyde double TeVO_4 I. Synthèse et polymorphisme, structure cristalline de $\alpha\text{-TeVO}_4$ / G. Meunier, J. Darriet, J. Galy// *Journal of Solid State Chemistry.* – 1972. – V.5. – P.314-320.
104. Quantum Design. Magnetic Property Measurement System XL, MPMS MultiVu Application User's Manual / Quantum Design –San Diego, 1999.;
105. Боровик Е.С. Лекции по магнетизму / Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 512 с.
106. Van Vleck J.H. Quantum mechanics the key to understanding magnetism // *Rev. Modern Phys.* – 1978. – V. 50, №2. – P.181-189.
107. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт – Москва: Мир, 1968. – 272 с.

108. Dresden pulsed magnetic field facility./ J. Wosnitza, A.D. Bianchia, J. Freudenberger [et al.]// J. Magn. Magn. Mat. – 2007.– V.310, №2. – P. 2728–2730.
109. Coil design for non-destructive pulsed-field magnets targeting 100 T./ S. Zherlitsyn, A. D. Bianchi, T. Herrmannsdoerfer [et al.]// IEEE Transactions on applied superconductivity. – 2006. – V. 16, №2. – P. 1660.
110. Felcher G.P. Antiferromagnetic domains and the spin-flop transition of MnF_2 ./ G. P. Felcher, R. Kleb // Europhysics Letters. – 1996. – V.36, №6. – P. 455-460.
111. Quantum Design. Physical Property Measurement System, Heat Capacity Option User's Manual / Quantum Design –San Diego, 1999.
112. Newsome R. W. Relaxation calorimetry technique for measuring low temperature specific heat / R. W. Newsome, E. Y. Andrei. // Review of Scientific Instruments. – 2004. – V.75, №1. – P. 104–110.
113. Stewart G.R. Measurement of low-temperature specific heat / G.R. Stewart // Review of Scientific Instruments. – 1983. – V.54, №1. – P. 1–11.
114. Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures/ R. Bachmann F. J. DiSalvo, T. H. Geballe [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 1972. – V.43, №2. – P. 205–214.
115. Schwall R.E. Automated small sample calorimeter./ R. E. Schwall, R. E. Howard, G. R. Stewart.// Review of Scientific Instruments. – 1975. – 46. – P. 1054–1059.
116. Shepherd J.P. Analysis of the lumped τ_2 effect in relaxation calorimetry./ J. P. Shepherd// Review of Scientific Instruments. – 1985. – V.56, №2. – P. 273–277.
117. Hwang J.S. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter./ J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien.// Review of Scientific Instruments. – 1997. – V. 68, №1. – P. 94–101.
118. Винтайкин Б.Е. Физика твердого тела / Б.Е. Винтайкин – Москва: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2006. – 360 с.
119. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – Москва: Наука, 1978. – 792 с.

120. Bruker Instruments. EMX User's Manual / Bruker Instruments, Inc. – Billerica, MA, 1998.
121. Meunier G. L'Oxyde double TeVO_4 II. Structure cristalline de TeVO_4 - β -relations structure./ G. Meunier, J. Darriet, J. Galy// J. Sol. St. Chem. – 1973. – V.6. – P.67-73.
122. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1/ А. Абрагам, Б. Блини – Москва: Мир, 1972. – 652 с.
123. Dimer liquid state in the quantum antiferromagnet compound LiCu_2O_2 / S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – V.66, №6. – P. 064424-1 – 064425-5.
124. Hatfield W.E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds / W.E. Hatfield // J. Appl. Phys. – 1981. – V. 52, №3. – P. 1985 - 1990.
125. Cloizeaux J. Spin-wave spectrum of the antiferromagnetic linear chain. / J. Cloizeaux, J.J. Pearson // Phys. Rev. – 1962. – V.128, №5. – P.2131-2135.
126. Critical behaviour of spin-s Heisenberg antiferromagnetic chains: analytic and numerical results. / I. Affleck, D. Gepner, H.J. Schulz [et al.]// J. Phys. A: Math. Gen. – 1989. – V. 22, №5. – P. 511-529.
127. Saúl A. Density functional approach for the magnetism of β - TeVO_4 / A. Saúl, G. Radtke // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89, №10. – P. 104414-1 – 104414-7.
128. Klümper A. Finite temperature density-matrix-renormalization-group investigation of the spin-Peierls transition in CuGeO_3 / A. Klümper, R. Raupach, F. Schönfeld // Phys. Rev. B. – 1999. – V.59, №5. – P. 3612 - 3616.
129. Spin-stripe phase in a frustrated zigzag spin- $\frac{1}{2}$ chain / M. Pregelj A. Zorko, O. Zaharko [et al.] // Nat.Com. – 2015. – V.6. – P. 7255-1 – 7255-8.
130. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. / В. Лоу; под ред. Г.В. Скоцкого. – Москва: Иностранная литература, 1962. – 242 с.
131. Richards P.M. Exchange narrowing of electron spin resonance in a two-dimensions system / P.M. Richards, M.B. Salamon // Phys.Rev. B. – 1974. – V.9, №1. – P.32 - 45.

132. Observation of sidebands on the EPR lines in low-dimensional systems / K. Nagata, I. Yamada, T. Komatsubara [et al.] // J. Phys. Soc. J. – 1977. – V.43, №2. – P. 707-708.
133. Nishizaki T. Half-field EPR line in the two-dimensional ferromagnet K_2CuF_4 / K. Nagata, I. Yamada // Sol. St.Com. – 1978. – V.28, №2-3. – P.195 – 197.
134. Benner H. Experimental evidence for spin diffusion in the quasi-two-dimensional Heisenberg paramagnet $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ / H. Benner // Phys. Rev. B. – 1978. – V.18, №1. – P. 319 – 324.
135. Андерс А.Г. Несекулярные эффекты в спектре квазиодномерного магнетика ТМАМС / А.Г. Андерс, С.В. Волоцкий, Ю.Н. Савин //ФТТ – 1987. – Т.29, В.5. – С.1598-1600.
136. Андерс А.Г., Магнитный резонанс в низкоразмерных магнитных системах: Учебное пособие / Андерс А.Г. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2010. – 144с.
137. Nagata K. Short range order effects on EPR frequencies in Heisenberg linear chain antiferromagnets / K. Nagata, Y. Tazuke // J. Phys. Soc. J. – 1972. – V.32, №2. – P. 337-345.
138. Боровик-Романов А.С. Антиферромагнетизм и ферриты / А.С. Боровик-Романов – Москва:Серия «Итоги науки», Изд.АН СССР – 1962 – 62 с.
139. Magnetic anisotropy in the frustrated spin chain compound β - $TeVO_4$ / F. Weickert, N. Harrison, B.L. Scott [et al.]// Phys. Rev. B – 2016. – V. 94,№6. – P.064403-1 – 064403-12.
140. Incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates $LiCu_2O_2$ and $NaCu_2O_2$ as seen by NMR / A.A. Gippius, E.N. Morozova, A.S. Moskvinc [et al.]// J.Magn.Magn.Mat. – 2006. – V. 300, №1. – P. e335 – e338.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 chain system β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ / **Yu.A. Savina**, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, P. Lemmens, H. Berger. // Low Temp. Phys. – 2015. – V. 41, № 11. – P. 909-910.
6. Magnetic properties of the chain system β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / Bludov O.M., **Savina Yu.O.**, Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Szewczyk A., Lemmens P., Berger H. // «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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / Блудов А.Н., **Савина Ю.А.**, Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Szewczyk A. // «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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / **Савина Ю.А.**, Блудов А.Н., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Lemmens P., Berger H. // "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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, A. 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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / **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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Gnatchenko S., Szewczyk A. // “Low Temperature Physics”: III International Conference for Young Scientists, May 14-18, 2012: book of abstract-Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 101.
13. **Yu. Savina** Low-temperature properties of 1D spin system $\beta\text{-TeVO}_4$ / **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 $\beta\text{-TeVO}_4$ / **Savina Yu.**, Bludov O., Pashchenko V., Szewczyk A. // «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 β -TeVO₄ 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 β -TeVO₄ / **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 β -TeVO₄ / **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. Магнітні властивості квазіоднорозмірного магнетика β -TeVO₄ в рамках J_1 - J_2 моделі/ **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, 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. **Yu.O. Savina** Quasi – 1D frustrated spin- $\frac{1}{2}$ magnet β -TeVO₄ / **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.

ДОДАТОК Б**ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

- II International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, (ICYS-LTP-2011, Kharkiv, Ukraine, June 6-10, 2011, усна доповідь);
- Moscow International Symposium on Magnetism, (MISM, Moscow, Russia, August 21 – 25, 2011, постерна презентація);
- Школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям», (Дубна, РФ, 31 октября-4 ноября 2011 г., постерна презентація);
- XII Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–12, Екатеринбург, РФ, 14-20 ноября 2011 г., усна доповідь);
- X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 6-9 декабря, 2011 р., усна доповідь);
- III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2012, Kharkiv, Ukraine, May 14-18, 2012, постерна презентація);
- XV International Young Scientific School “Actual problem of magnetic resonance and its application” (Kazan, Russia, October 22-26, 2012, усна доповідь);
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA (Lviv, Ukraine May 15-17, 2013, усна доповідь);
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, (ICYS-LTP-2013, Kharkiv, Ukraine, June 3-7, 2013, постерна презентація);
- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, (ICYS-LTP-2014, Kharkiv, Ukraine, June 2-6, 2015, постерна презентація);
- The European Conference "PHYSICS OF MAGNETISM 2014" (Poznan, Poland, June, 23-27, 2014, постерна презентація);
- VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 2-5, 2015, постерна презентація);

- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1-4 грудня 2015 р, постерна презентація);
- VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYPS-LTP-2017, Kharkiv, Ukraine, May 29-June 2, 2017, постерна презентація)