

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

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ПОПЕРЕЖАЙ Сергій Миколайович

УДК 537.635, 537.622.3

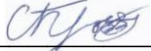
ДИСЕРТАЦІЯ

**СПЕКТРАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ СПІНОВИХ ТА ФОНОННИХ
ЗБУДЖЕНЬ В ПОДВІЙНИХ ЛУЖНО-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ
МОЛІБДАТАХ ТА ЕРБІЄВОМУ АЛЮМОБОРАТІ**

01.04.11 – магнетизм

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Попережай С.М.
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Бедарєв Володимир Анатолійович**,
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Попережай С.М. Спектральні особливості спінових та фононних збуджень в подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах та ербієвому алюмобораті. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена виявленню особливостей резонансних властивостей і спін-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і бораті та опису механізмів формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах.

Подвійні молібдати $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) мають шарувату структуру, яка призводить до сильної анізотропії їх властивостей, що дозволяє описувати коливальний спектр в рамках моделі одновимірного ланцюжка. Таким чином, ці кристали можуть бути модельними об'єктами для теоретичних досліджень низькочастотних фононних збуджень. Крім того, деяких представників таких сполук можна віднести до ізінговських магнетиків, в яких досить яскраво – у вигляді додаткових ліній в спектрі ЕПР – здатний проявитися спін-кластерний резонанс. Для сильно анізотропних магнітних систем, таких як подвійні молібдати і рідкісноземельні алюмоборати, згідно з наявними даними оптичних і резонансних досліджень, можна також очікувати виявлення спін-кластерного резонансу. Дослідження резонансних властивостей можуть дати нову додаткову інформацію про природу спін-кластерного резонансу в цих сполуках з рідкісноземельними іонами.

Для вирішення поставлених завдань були використані ІЧ-спектроскопія, ЕПР-спектроскопія і калориметрія.

Представлено результати експериментальних досліджень ІЧ-спектрів пропускання світла в кристалах подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) та наведено інформацію про низькочастотний коливальний спектр, описано механізми його формування. Структура цих кристалів являє собою набір шарових пакетів $[R(\text{MoO}_4)_2]$, розділених шарами іонів калію. В роботі вивчалися коливання, пов'язані зі зсувами зазначених пакетів і шарів. У кристалах подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) в діапазоні $10\text{-}120\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах спостерігається чотири коливальні моди ω_0 і ω_2 – по дві в поляризаціях $E||c$ і $E||a$, а також подвійний пік на частоті $\sim 90\text{ см}^{-1}$, що спостерігається при обох поляризаціях. Електронні збудження, на відміну від фононних, реагували на зовнішнє магнітне поле. Ця особливість була використана для встановлення положення ліній електронних збуджень в спектрах ІЧ-пропускання кристалів $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в зовнішньому магнітному полі до 30 Тл. Знайдені з експерименту значення частот ІЧ-активних мод в кристалах подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ залежать від величини співвідношення мас калію і шарового пакета $[R(\text{MoO}_4)_2]$: для подвійного калій-ітрієвого молібдата частоти вище, ніж для сполук з більш важкими рідкісноземельними іонами. Цей факт підтверджує походження мод ω_0 і ω_2 як шарових коливань. У подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах $AR(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Cs, K, R} = \text{Y, Tb-Lu}$) низькочастотні акустичні і оптичні фононні моди можна інтерпретувати, як коливання шарів лужних іонів і шарових пакетів $[R(\text{MoO}_4)_2]$ як цілого уздовж кристалографічних напрямків. Така інтерпретація дозволяє використовувати одновимірну модель для опису структури цієї частини коливального спектра. На прикладі кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ запропонована модель одновимірного ланцюжка з двома масами і двома пружними постійними, а далі вона використана для опису шарових коливань в подвійних молібдатах $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$). В рамках запропонованої моделі, на підставі

отриманих з експерименту значень частот мод ω_0 і ω_2 , було знайдено пружні постійні, чисельно розраховано коливальний спектр в зоні Бріллюена і отримано значення швидкостей звуку і частот рамановських мод в досліджуваних кристалах. Розраховані частоти рамановських мод і швидкості звуку добре узгоджуються з раніше отриманими експериментальними даними.

З рівнянь руху пружного ланцюжка для частот ω_0 і ω_2 можна отримати інтенсивність поглинання в розрахунку на одну елементарну комірку ланцюжка і площу під кривою поглинання. Параметри загасання α_0 і α_2 були визначені шляхом підбору їх величин. Найкращу згоду розрахунку з усередненою експериментальною залежністю пропускання кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ було отримано для значень $\alpha_0=700$ і $\alpha_2=75$.

Описано резонансні дослідження кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ з сильною анізотропією магнітних властивостей. Основний мультиплет $^3\text{H}_6$ іона Tm^{3+} розщеплюється кристалічним полем на 13 синглетних рівнів, причому два нижніх утворюють квазідублет зі щілиною $2,3 \text{ см}^{-1}$, а наступний рівень розташований на відстані 200 см^{-1} . Для найнижчого квазідублета g -фактор спектроскопічного розщеплення вздовж осі c дорівнює $g_c = 13,9$, тоді як уздовж осей a і b – $g_{a,b} \approx 0,4$.

Залежності пропускання НВЧ-випромінювання, як функції зовнішнього магнітного поля, були виміряні в геометрії Фойгта: лінійно поляризоване монохроматичне випромінювання поширювалося перпендикулярно напрямку постійного магнітного поля H , орієнтація якого була $H||c$. (Орієнтація H була вздовж осі c кристалу) При поляризації змінного магнітного поля падаючого випромінювання $h_\omega||c$ і орієнтації постійного поля $H||h_\omega$ в спектрах ЕПР іона Tm^{3+} в подвійному молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ виявлено лінії – супутники поблизу основного піку поглинання, що відповідає переходу всередині найнижчого квазідублета. Залежність основного (центрального) піку поглинання від зовнішнього поля області

частот $7\text{-}21\text{ см}^{-1}$ має практично лінійний характер. Інтенсивність основної резонансної лінії не залежить від частоти і практично постійна у всьому діапазоні частот. У той же час інтенсивність супутників на нижній межі розрізнення потрібної структури (при частоті $\sim 7\text{ см}^{-1}$) становить приблизно половину інтенсивності центрального піку та зменшується з ростом поля, і на частотах вище 21 см^{-1} бічні смуги зникають. У всьому дослідженому діапазоні відстань між основною і додатковими смугами залишається постійною. Отримані результати інтерпретовані в рамках моделі кластерного резонансу в ланцюжковій магнітній структурі з взаємодією між іонами Tm^{3+} . Проведені дослідження дозволили оцінити величину взаємодії між іонами Tm^{3+} $J_c \approx 1,54\text{ К}$.

Наведено результати резонансних і калориметричних досліджень монокристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ перший збуджений дублет розщепленого кристалічним полем мультиплету $^4\text{I}_{15/2}$ іона Er^{3+} відділений від основного на $\sim 46\text{ см}^{-1}$. У ЕПР спектрах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах повинна спостерігатися одиночна лінія, пов'язана з переходами всередині основного дублета. Однак при $T = 4,2\text{ К}$ в полях $H||a$, $H||c$ в діапазоні частот $25\text{-}120\text{ ГГц}$ була виявлена додаткова лінія слабкої інтенсивності, що має ненульове початкове розщеплення ($\Delta_{2c} \approx 7\text{ ГГц}$, $\Delta_{2a} \approx 20\text{ ГГц}$) і g -фактор ($g_{1c} = 3,4$, $g_{1a} = 19,6$), подвоєний відносно основної лінії ($g_c = 1,6$, $g_a = 9,5$). При відхиленні зовнішнього магнітного поля на кути $2^\circ\text{-}8^\circ$ від осі c замість однієї резонансної лінії спостерігається потрібна структура лінії, подібна тієї, що спостерігається в подвійному калій тулієвому молібдаті. Причина появи додаткових ліній в ЕПР спектрі $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ така сама, що для $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ – виникнення спінових кореляцій між рідкісноземельними іонами. Спін-спінова взаємодія також знімає заборону на переходи з правилом відбору для магнітного квантового числа $\Delta M_j^z = \pm 2$, в результаті яких з'являється додаткова лінія слабкої інтенсивності. Однак, якщо в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ іон Tm^{3+} має два найближчих сусіда, то в

$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ іон Er^{3+} – шість. Зазвичай, взаємодія з таким оточенням призводить до спінового розширення резонансної лінії. Однак в даному випадку найближчі іони Er^{3+} формують ефективні поля, які при невеликому відхиленні H від тригональної осі c можуть бути спрямовані уздовж або проти зовнішнього магнітного поля, що призводить до появи потрібної структури спектра ЕПР.

Спінові кореляції між іонами Er^{3+} проявляються також в теплових властивостях кристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Температурна залежність питомої теплоємності $C(T)$ демонструє мінімум при $T \approx 4,5$ К. Оскільки іон Er^{3+} є крамерсовим, така поведінка залежності $C(T)$ незаперечно вказує на існування магнітного внеску в теплоємність $C_m(T)$ зразка при низьких температурах. Магнітний внесок в питому теплоємність знайдено шляхом віднімання фононного внеску C_{ph} з експериментальних даних. Магнітний внесок $C_m(T)$ в питому теплоємність ербієвого алюмобората був описаний в рамках моделі парних кластерів, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії.

Таким чином, в роботі вперше використано модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними константами зв'язку для розрахунку дисперсії шарових низькочастотних коливальних мод в кристалах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$). В рамках даної моделі також визначено пружні константи решітки, швидкості звуку і частоти рамановських мод і якісно оцінено параметри загасання в кристалах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

Виявлена потрібна структура резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в діапазоні частот спостереження 7-21 см^{-1} в магнітних полях 0,8-3,2 Тл. В рамках моделі кластерного резонансу оцінена константа взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} $J_c \approx 1,54$ К.

У спектрах ЕПР в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при 4,2 К виявлена додаткова лінія слабкої інтенсивності і потрібна структура основної

резонансної лінії при відхиленні зовнішнього магнітного поля H на 2° - 8° від тригональної осі c кристала. Ці особливості ЕПР спектру в кристалі $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ пов'язані з проявом ближнього магнітного порядку.

Виявлено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах. Магнітний внесок в теплоємність описаний в рамках моделі, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії між рідкоземельними іонами ербію. Проведено оцінку величини взаємодії між іонами Er^{3+} .

Ключові слова: рідкісноземельні іони, інфрачервоні спектри, електронний парамагнітний резонанс, фазові переходи, ближній магнітний порядок.

ABSTRACT

Poperezhai S.M. Spectral features of spin and phonon excitations in double alkali-rareearth molybdates and erbium alumoborate. – Manuscript.

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

The dissertation is devoted to identify the features of resonance and thermal properties, effects of short-range magnetic ordering in double potassium-thulium molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ and erbium aluminoborate $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, to establish the origin of low-frequency vibrational spectrum for the potassium subfamily of double molybdates $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

Double molybdates $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) have a layered structure that leads to a strong anisotropy of their properties, which makes it possible to describe the vibrational spectrum within the framework of the one-dimensional model. Thus, these crystals can be model objects for theoretical studies of low-frequency phonon excitations. In addition, a number of such compounds can be attributed to Ising magnetics, in which spin-cluster resonance can manifest itself quite clearly – in the form of additional lines in the EPR spectrum. For strongly anisotropic magnetic systems, such as double molybdates and rare-earth aluminoborates, according to the available data of optical and resonance studies, the detection of spin-cluster resonance can be expected also. The study of resonance properties can provide new additional information about the nature of spin-cluster resonance in these compounds with rare earth ions.

IR spectroscopy, EPR spectroscopy and calorimetry were used for solving the set tasks.

The results of experimental studies on the IR transmission spectra of double molybdates $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) are presented. Information about the low-frequency vibration spectrum is given and the mechanisms of the spectrum formation are described. The structure of these crystals is a set of

[R(MoO₄)₂] layer packets separated by layers of potassium ions. Oscillations associated with displacements of the packets and layers were studied in this work. In IR spectra of double molybdates KR(MoO₄)₂ (R = Y, Dy, Er, Tm, Yb) crystals in frequency range 10-120 cm⁻¹ four vibrational modes ω_0 and ω_2 are observed – two modes at polarizations $E\parallel c$ and $E\parallel a$ as well as a double peak at ~ 90 cm⁻¹ observed at both polarizations. Electronic excitations reacted to an external magnetic field, in contrast to phonon ones. This feature was used to establish the position of electronic excitations in the IR transmission spectra of KDy(MoO₄)₂, KEr(MoO₄)₂ and KTm(MoO₄)₂ crystals, which were studied in an external magnetic field up to 30 T. The experimentally found values of the frequencies of IR-active modes in double molybdates KR(MoO₄)₂ crystals depend on the ratio of the masses of potassium and the [R(MoO₄)₂] layer packet: for double potassium-yttrium molybdate the frequencies are higher than for compounds with heavier rare earth ions. This fact confirms the nature of the modes ω_0 and ω_2 as layered vibrations. In double alkali-rare-earth molybdates AR(MoO₄)₂ (A = Cs, K, R = Y, Tb-Lu) low-frequency acoustic and optical phonon modes can be interpreted as vibrations of layers of alkali ions and [R(MoO₄)₂] layer packets as whole along the crystallographic axes. This interpretation makes it possible to use a one-dimensional model to describe the structure of this part of the vibrational spectrum. On the example of a CsDy(MoO₄)₂ crystal, a model of a one-dimensional chain with two masses and two elastic constants is proposed. The model is further used to describe layer vibrations in double molybdates KR(MoO₄)₂ (R = Y, Dy, Er, Tm, Yb). Within the framework of the proposed model, on the basis of the experimentally obtained values of the frequencies of the modes ω_0 and ω_2 , elastic constants were found, the vibrational spectrum in the Brillouin zone was numerically calculated, the values of the velocities of sound and frequencies of the Raman modes were found in the studied crystals. The calculated frequencies of the Raman modes and the velocities of sound are in good agreement with the previously obtained experimental data.

The absorption intensity per one unit cell of the chain and the area under the absorption curve it is possible to obtain from the equations of motion of the elastic chain for frequencies ω_0 and ω_2 . The damping parameters α_0 and α_2 were determined by selecting their values. The best agreement of the calculation with the averaged experimental dependence of the transmission of the $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ crystal was obtained for the values $\alpha_0 = 700$ and $\alpha_2 = 75$.

Resonance studies of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ crystal with strong anisotropy of magnetic properties are described. The main $^3\text{H}_6$ multiplet of the Tm^{3+} ion is split by the crystal field into 13 singlet levels, the two lower ones is forming a quasi-doublet with a gap of 2.3 cm^{-1} , and the next level is located at 200 cm^{-1} . For the lowest quasi-doublet, the g -factor of spectroscopic splitting along the c axis is $g_c = 13,9$, while along the a and b axes $g_{a,b} \approx 0.4$.

The dependences of the microwave radiation transmission as a function of the external magnetic field were measured in the Voigt geometry: linearly polarized monochromatic radiation propagated perpendicular to the direction of the constant magnetic field H . The orientation of the external magnetic field was $H||c$. At the polarization of the alternating magnetic field of the incident radiation $h_\omega||c$ and the orientation of the constant field $H||h_\omega$, the EPR spectra of the Tm^{3+} ion in double molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ revealed sidebands near the main absorption peak, corresponding to the transition inside the lowest quasi-doublet. The dependence of the main (central) absorption peak on the external field is practically linear in the considered frequency range. The intensity of the main resonance line does not depend on the frequency and is practically constant over the entire frequency range. At the same time, the intensity of the sidebands at the lower boundary of the distinguishability of the triple structure (at frequency $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$) is approximately one half of the central peak intensity, but decreases with increasing field, and the sidebands disappear at frequencies above 21 cm^{-1} . In the entire investigated range, the interval between the main peak and the sidebands remains constant. The obtained results are interpreted within the framework of the model of cluster

resonance in a chain magnetic structure with interaction between Tm^{3+} ions. The studies made it possible to estimate the magnitude of the interaction between the Tm^{3+} ions $J_c \approx 1.54$ K.

The results of resonance and calorimetric studies of the $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal are presented. In $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ the $^4\text{I}_{15/2}$ multiplet of the Er^{3+} ion splits by the crystal field so that the first excited doublet is separated from the ground one by $\sim 46 \text{ cm}^{-1}$. The EPR spectra of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ at low temperatures should show a single line associated with transitions inside the main doublet. However, at $T = 4.2$ K, in the fields $H\|a$, $H\|c$ in the frequency range 25-120 GHz, a weak-intensity additional line was found with a nonzero initial splitting ($\Delta_{2c} \approx 7$ GHz, $\Delta_{2a} \approx 20$ GHz) and doubled g -factor ($g_{1c} = 3.4$, $g_{1a} = 19.6$) relative to the baseline ($g_c = 1.6$, $g_a = 9.5$). When the external magnetic field is inclined by an angle from 2° to 8° from the c axis direction, a triple structure is observed instead of one resonance line, similar to that observed in double potassium-thulium molybdate. The reason for the appearance of additional lines in the EPR spectrum of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ is the same as in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ – the appearance of spin correlations between rare-earth ions. The spin-spin interaction also removes the prohibition on transitions with the selection rule for the magnetic quantum number $\Delta M_j^z = \pm 2$, as a result of which a low-intensity line appears. However, if in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ the Tm^{3+} ion has two nearest neighbors, then in $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ the Er^{3+} ion has six. Typically, interaction with such an environment leads to spin broadening of the resonance line. However, in this case, the nearest Er^{3+} ions form effective fields, which with a slight deviation of H from the trigonal axis c , can be directed along or against the external magnetic field, which leads to the appearance of a triple structure of the EPR spectrum.

Spin correlations between Er^{3+} ions also manifest themselves in the thermal properties of the $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. The temperature dependence of the specific heat $C(T)$ demonstrates a minimum at $T \approx 4.5$ K. Since the Er^{3+} ion is Kramers, this behavior of the $C(T)$ dependence irrefutably indicates the existence of a

magnetic contribution to the heat capacity $C_m(T)$ of the sample at low temperatures. The magnetic part of the specific heat was found by subtracting the phonon part of the specific heat C_{ph} from the experimental data. The $C_m(T)$ dependence is close to inverse proportionality to T^2 , which is typical for crystals with interacting magnetic centers at temperatures much higher than the magnetic ordering temperature. The magnetic contribution $C_m(T)$ to the specific heat capacity of erbium aluminum borate was described in the framework of the pair-cluster model, which takes into account the anisotropy of the spin-spin interaction.

Thus, the IR transmission spectra of a series compounds $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) in the range of $10-120\text{ cm}^{-1}$ were measured in this work. To calculate the dispersion of layered low-frequency vibrational modes in $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$), a model of a “four-element elastic chain” with two different masses and coupling constants is proposed. Within the framework of this model, the dispersion of the layered low-frequency vibrational branches over the Brillouin zone, the elastic constants of the lattice, the velocities of sound and the frequencies of Raman modes were calculated, and the damping parameters in $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) were determined.

A triple structure of the resonance absorption line of the Tm^{3+} ion was found in the EPR spectrum of the $KTm(MoO_4)_2$ single crystal in the observation frequency range of $7-21\text{ cm}^{-1}$ in magnetic fields $0.8-3.2\text{ T}$, the interval between the peaks does not change, but the amplitudes of the side satellites fall with an increasing of the external magnetic field. The results obtained are interpreted within the framework of the cluster resonance model. The interaction constant in magnetic chains of Tm^{3+} ions is estimated to be $J_c \approx 1.54\text{ K}$.

An additional low-intensity line, which g -factor twice the g -factor of the main line, and a triple structure of the main resonance line when the external magnetic field H is inclined from 2° to 8° from the c axis direction were found in the EPR spectra of the $ErAl_3(BO_3)_4$ single crystal at 4.2 K . It was found that additional

lines are associated with the appearance of short-range magnetic order in the $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal.

The magnetic contribution to the specific heat at low temperatures is revealed. The magnetic contribution to the specific heat is described within the framework of a model that takes into account the anisotropy of the spin-spin interaction between rare-earth erbium ions. The magnitude of the interaction between Er^{3+} ions is estimated.

Key words: rare-earth ions, infrared spectra, electron paramagnetic resonance, phase transitions, short-range magnetic order.

Список публікацій здобувача

Основні результати дисертаційної роботи викладені в двадцяти одній науковій публікації, серед яких 6 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6] і 15 тез доповідей в збірниках праць міжнародних конференцій [7-21]:

1. Бондарь Н.С. Низкочастотный колебательный спектр кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / Н.С. Бондарь, **С.Н. Попережай**, В.И. Кутько // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 403–406.
2. Interaction of electronic excitations of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, P. Gogoi, H. Engelkamp, J. C. Maan, J. Wosnitza, V. Kut'ko // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89, № 1. – P. 014410-1–014410-5.
3. Низкочастотные упругие колебания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / **С.Н. Попережай**, Н.С. Бондарь, В.И. Кутько, А.С. Ковалев // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №9. – С. 1093–1098.
4. Terahertz lattice dynamics of the alkali rare-earth binary molybdates / **S. Poperezhai**, P. Gogoi, N. Zubenko, K. Kutko, V.I. Kutko, A.S. Kovalev, D. Kamenskyi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29, № 9. – P. 095402–095407.
5. Особенности электронного парамагнитного резонанса в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, И.А. Гудим // ФНТ. – 2018. – Т. 44, № 8. – С. 1104–1107.
6. Проявление спиновых корреляций в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, А.А. Звягин, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, T Zajarniuk, T. Vasevych, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, И.А. Гудим // ФНТ. – 2019. – Т. 45, № 9. – С. 1217–1222.
7. **Poperezhai S.N.** Low-energy excitation spectrum of the crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D. Kamenskyi, V.I. Kutko // 19-th Int. Sch.-sem.

- Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 20-27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 70.
8. Bondar N.S. Low frequency vibrational spectrum of crystal $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / N.S. Bondar, **S.N. Poperezhai**, V.I. Kutko // 19-th international school-seminar SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS, September 20–27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 83.
 9. Kamenskyi D. Взаимодействие низкоэнергетического электронного возбуждения ионов Tm^{3+} в кристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ с акустическими колебаниями / D. Kamenskyi, **С. Н. Попережай**, В.И. Кутько // 44-я Зимняя Школа ПИЯФ РАН 15-21 марта 2010, тезисы докл. – Россия, Гатчина, 2010 – С. 79.
 10. Kut’ko V.I. Nonlinear dynamics of layered Jahn-Teller crystals of rare-earth compounds / V.I. Kut’ko, **S.M. Poperezhai**, N.S. Bondar // Critical Phenomena under Extreme Impact, September 10-13, 2012, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012 – P. 30.
 11. **Poperezhai S.N.** Interaction of low-energy electronic excitation of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D.L.Kamensky, V.I.Kut’ko // Proc. SPIE 8455, Metamaterials: Fundamentals and Applications V, – P. 84552Y-1 – 84552Y-10.
 12. **Poperezhai S.M.** Low-energy vibration spectrum of the crystal $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of Molecules and Crystals” // **S. M. Poperezhai**, N. S. Bondar, V. I. Kut’ko, September 22-29, 2013, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2013 – P. 117.
 13. Non-linear spin lattice dynamic in $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ / Dmytro Kamennskyi, **Sergii Poperezhai**, Pappi Gogoi, Hans Engelkamp, Jan C. Maan, Rienk Jongma, Denis Arslanov, Wim J. van der Zande, and Volodymyr Kut’ko // 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves September 14-19, 2014, Abstracts Int. Conf – USA, Tucson, Arizona, 2014 – P. 412.

14. Nonlinear effects of electron-phonon coupling in $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, K. Kutko, P. Gogoi, D. Arslanov, A.F.G. van der Meer, V. Kutko // 11-th International Conference on Research in High Magnetic fields, July 1-4, 2015, book of abstr. – France, Grenoble, 2015 – P. 65.
15. FIR spectra of the binary molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, P. Gogoi, H. Engelkamp, N. Zubenko, **S. Poperezhai** // XXII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 27 – October 4, 2015, book of abstr. – Ukraine, Chynadiyovo, 2015 – P. 103.
16. Electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai** // V International conference for young scientists “Low Temperature Physics – 2016”, June 6-10, 2016, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016 – P. 33.
17. Far IR investigations of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Sergii Poperezhai, Khrystyna Kutko, Papor Gogoi, Dmytro Kamenskyi // 4th International Symposium Optics & its Applications, July 25-28, 2016, book of abstr. – Armenia, Yerevan-Ashtarak, 2016 – P. 85.
18. THz study of electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, B. Bernáth, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai**, O. Kovalev // XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals”, August 27 – September 1, 2016, book of abstr. – Estonia, Tartu, 2016 – P. 63.
19. Terahertz study of the lattice dynamics of the rare-earth binary molybdates $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, **S. Poperezhai**, A.S. Kovalev // XXIII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 20 – 25, 2017, book of abstr. – Ukraine, Kyiv, 2017 – P. 58.
20. Far IR spectroscopy study of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Bens Bernath, Dmytro Kamenskyi, VIII

International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018, October 2 – 4, 2018, book of abstr. – Ukraine, Vinnytsia, 2018 – P. 258.

21. High frequency EPR study of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S. N. Poperezhai**, K. V. Kutko, D. L. Kamenskyi, A. V. Pronin and A. S. Kovalev // I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" June 9 – 12, 2020, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2020 – P. 54.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) ТА ЕРБІЄВОГО АЛЮМОБОРАТА $ErAl_3(VO_3)_4$ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ, ЩО В НИХ СПОСТЕРІГАЮТЬСЯ (ОГЛЯД).....	29
1.1. Загальні відомості про кристалічну структуру подвійних лужно- рідкісноземельних молібдатів і ербієвого алюмобората.....	31
1.1.1. Кристалічна структура $CsDy(MoO_4)_2$	31
1.1.2. Кристалічна структура $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$).....	34
1.1.3. Кристалічна структура ербієвого алюмобората.....	37
1.2. Структура електронних рівнів і магнітні властивості подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$) і ербієвого алюмобората...	38
1.2.1. Структура електронних рівнів і магнітні властивості сполук $KYb(MoO_4)_2$ та $ErAl_3(VO_3)_4$	41
1.2.2. Магнітні властивості і структурні фазові переходи в $KTm(MoO_4)_2$ і $KEr(MoO_4)_2$	43
1.2.3. Магнітні властивості і структурні фазові переходи в $KDy(MoO_4)_2$ і $CsDy(MoO_4)_2$	47
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	54
2.1 Спектроскопія в далекому інфрачервоному діапазоні.....	54
2.1.1. Опис експериментальної установки ІКС-12 і методика вимірювання спектрів в довгохвильовому ІЧ діапазоні.....	55
2.1.2. Інфрачервоний Фур'є спектрометр Bruker IFS 113V у поєднанні з бітеровським магнітом в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди).....	59
2.2. Електронний парамагнітний резонанс.....	63
2.2.1. ЕПР спектрометр прохідного типу в Лабораторії Сильних	64

магнітних полів Гельмгольцевського Центру Дрезден-Розендорф (Дрезден, Німеччина).....	
2.2.2. ЕПР спектрометр на основі лазера на вільних електронах FLARE в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди).....	65
2.2.3. Установка для досліджень в терагерцевому діапазоні частот на основі інтерферометра Маха-Цендера в 1-му Фізичному Інституті Університету Штутгарта (Німеччина).....	71
2.2.4. ЕПР-спектрометр в НВЧ діапазоні частот у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України (Харків).....	73
2.3. Виміри питомої теплоємності.....	75
2.4. Досліджувані зразки.....	76
РОЗДІЛ 3 НИЗЬКОЧАСТОТНА ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ ПОДВІЙНИХ ЛУЖНО-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МОЛІБДАТІВ $AR(MoO_4)_2$ (A=Cs, K, R=Y, Dy, Er, Tm, Yb).....	
3.1. Одновимірний модель низькочастотного коливального спектра кристала $CsDy(MoO_4)_2$	79
3.2. Експериментальні дослідження низькочастотного коливального спектра калієвої серії подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ (R=Y, Dy, Er, Tm, Yb) в ДПЧ області.....	88
3.3. Розрахунок низькочастотного коливального спектра калієвої серії подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ (R=Y, Dy, Er, Tm, Yb).....	93
Висновки.....	100
РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ РЕЗОНАНСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КТm(MoO₄)₂.....	
4.1. Експериментальні дослідження спектрів ЕПР в $KTm(MoO_4)_2$	101
4.2. Спін-спінові взаємодії в частково впорядкованих ланцюжках іонів Tm^{3+}	106
Висновки.....	111

РОЗДІЛ 5 ПРОЯВИ СПІНОВИХ КОРЕЛЯЦІЙ В МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$	112
5.1. Дослідження спектрів ЕПР у $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$	113
5.2. Питома теплоємність кристала $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$	118
5.3. Спін-спінова взаємодія в ербієвому алюмобораті.....	120
Висновки.....	122
ВИСНОВКИ.....	123
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	126
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	147
ДОДАТОК Б. ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.....	151

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

μ_B – магнетон Бора

k_B – константа Больцмана

H – напруженість магнітного поля

T – температура

T_{II} – температура фазового переходу

ДІЧ – далекий інфрачервоний

ІЧ – інфрачервоний

НВЧ – надвисокочастотний

ФП – фазовий перехід

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність. Подвійні лужно-рідкісноземельні молібдати та борати з перехідними іонами привертають до себе увагу насамперед перспективами їх практичного застосування. Вони широко використовуються в якості нелінійно-оптичних, люмінесцентних та лазерних матеріалів [22-34]. У боратах було знайдено також істотний магнітоелектричний ефект [35]. Крім того, ці матеріали можуть бути використані для магнітного охолодження завдяки виявленому в них гігантському обертальному магнетокалоричному ефекту [36].

Подвійні молібдати мають шарувату структуру, що дозволяє описати низькочастотний коливальний спектр цих кристалів в рамках простої моделі одновимірного ланцюжка [37-39]. Фононні моди, пов'язані з коливаннями шарів (шарових пакетів), потрапляють в далеку інфрачервону (терагерцову) область спектра, яка має важливе наукове і прикладне значення. Прояви таких низькочастотних фононних збуджень можна очікувати в цілому ряді подвійних молібдатів, таких як $AR(\text{MoO}_4)_2$ з $A = \text{Cs}, \text{K}$; $R = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$. Дослідження спектрів пропускання цих матеріалів в інфрачервоній (ІЧ) області можуть надати нову інформацію про механізми формування низькочастотних фононних збуджень в шаруватих кристалах.

Низька симетрія кристалічного поля лігандів для рідкоземельного іона в багатьох подвійних молібдатах обумовлює сильну анізотропію магнітних властивостей, саме через це цілий ряд таких сполук можна віднести до ізінгівських магнетиків. У подібних кристалах, наприклад, в етілсульфаті тулію $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ [40,41] і подвійному калій-тербієвому вольфраматі $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ [42], вельми яскраво проявляється спін-кластерний резонанс – у вигляді виникнення додаткових ліній в спектрі ЕПР. яскраво проявляється спін-кластерний резонанс. Для сильно анізотропних магнітних систем, таких як подвійні молібдати і рідкоземельні алюмоборати, згідно з раніше отриманими даними резонансних [40-42] і оптичних [43] досліджень

можна очікувати виявлення спін-кластерного резонансу. Дослідження резонансних властивостей можуть дати нову додаткову інформацію про природу спін-кластерного резонансу в цих сполуках з рідкісноземельними іонами.

Таким чином, можливості використання подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатів та рідкісноземельних алюмоборатів як функціональних матеріалів визначають інтерес до дослідження їх магнітних та оптичних властивостей, що обумовлює **актуальність** даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі магнетизму Фізико-технічному інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАНУ за відочими тематиками: «Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (шифр теми 1.4.10.4.11, державний реєстраційний номер 0107U000940, термін виконання 2007 – 2011 рр.), «Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (шифр теми 1.4.10.4.12, державний реєстраційний номер 0112U002636, термін виконання 2012 – 2016 рр.), «Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (шифр теми 1.4.10.4.13, державний реєстраційний номер 0117U002288, термін виконання 2017 – 2021 рр.).

Метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей резонансних властивостей і спін-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і алюмобораті та опис механізмів формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувались наступні **завдання**:

- Вивчити ІЧ-спектри пропускання світла в калієвій підродині подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$), запропонувати ефективну модель, що добре описує низькочастотну область коливальних спектрів цих кристалів.
- Дослідити еволюцію спектрів ЕПР іона Tm^{3+} в монокристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в широкому діапазоні магнітних полів і частот спостереження, побудувати частотно-польову залежність ліній поглинання спектра ЕПР.
- Вивчити вплив ефектів ближнього магнітного порядку на резонансні і теплові властивості в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Об'єкт дослідження – низькочастотні спінові і фононні збудження в калієвій підродині подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) та ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Предмет дослідження – спектроскопічні властивості калієвої підродини подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) при низьких температурах, а також магнітні кореляції між рідкісноземельними іонами в подвійному калій-тулієвому молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ та ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань були використані три експериментальні методики: ІЧ-спектроскопія застосовувалась для дослідження калієвої підродини подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) в діапазоні $10\text{--}120\text{ см}^{-1}$; методом ЕПР вивчалися кристали $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$; також властивості ербієвого алюмобората досліджувалися калориметричним методом.

Наукова новизна отриманих результатів:

- Вперше спостережено потрійну структуру резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, поява якої пов'язана

зі спін-спіноюю взаємодією між іонами тулію і утворенням магнітних кластерів. Встановлено, що інтенсивність ліній-супутників в потрійній структурі зменшується при зростанні зовнішнього магнітного поля. Знайдено константи ефективної взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} .

- Вперше виявлено потрійну структуру основної резонансної лінії іона Er^{3+} і додаткову слабоінтенсивну лінію, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії в ЕПР спектрі монокристалу $ErAl_3(BO_3)_4$. Показано, що спостережувані особливості спектрів ЕПР обумовлені проявами ближнього магнітного порядку в ербієвого алюмоборату.
- Вперше визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату при низьких температурах. Показано, що температурна залежність магнітного внеску кількісно описується в рамках моделі, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію, та знайдено параметри такої взаємодії.
- Вперше запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена. Показано, що така модель якісно описує експериментально отримані інфрачервоні спектри пропускання серії сполук $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). Встановлено параметри загасання в таких кристалах.

Наукове і практичне значення отриманих результатів. Отримані, в ході виконання дисертаційної роботи, результати мають фундаментальне значення, оскільки доповнюють та розширюють існуючі уявлення про властивості низькорозмірних систем. Отримані відомості про особливості спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами в кристалах сприяють розвитку теоретичних уявлень та створення нових мікроскопічних моделей для опису фізичних властивостей ізінговських і гейзенберґівських

магнетиків. Інформація про спін-спінову взаємодію може бути використана при створенні більш якісних лазерних робочих тіл на основі боратів та подвійних молібдатів. Запропонована модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома масами і двома пружними константами дозволяє визначати параметри пружної підсистеми кристалів. Дана модель носить загальний характер та може бути використана для дослідження інших шаруватих кристалів. Виявлення коливальних і обертальних мод в терагерцовій області спектра в кристалах калієвої підродини подвійних молібдатів відкриває перспективи використання цих матеріалів в якості детекторів терагерцового випромінювання.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах, що були виконані у співавторстві і увійшли до дисертації, автор брав активну участь на всіх етапах наукового дослідження. Зокрема, дисертантом проведені експерименти з вивчення інфрачервоних спектрів пропускання світла подвійних калієво-рідкісноземельних молібдатів і спектрів надвисокочастотного пропускання подвійного калій-тулієвого молібдату. Здобувачем виконано обробку та аналіз даних результатів резонансних і калориметричних досліджень ербієвого алюмоборату. Автором знайдено закони дисперсії низькочастотних коливальних гілок шарових сполук по всій зоні Бріллюена, визначені пружні константи ґратки, швидкості звуку, частоти раманівських мод та встановлені параметри згасання в подвійних калієво-рідкісноземельних молібдатах і константи ефективної взаємодії в магнітних ланцюжках іонів тулію. Основні результати були представлені дисертантом у вигляді доповідей на наукових семінарах, радах і конференціях. Таким чином, внесок автора є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорювалися на міжнародних семінарах і конференціях:

- XLIV Зимняя Школа Петербургского института ядерной физики РАН, Гатчина. Секция Физики Конденсированного Состояния ФКС (28 февраля – 5 марта 2010, С.-Петербург, Россия).
- International Conference “Correlation Optics” (September 12 – 16, 2011, Chernivtsi, Ukraine).
- International Conference “Critical Phenomena under Extreme Impact” (September 10 – 13, 2012, Kharkiv, Ukraine).
- XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 22 – 29, 2013, Beregove, Ukraine).
- 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (September 14 – 19, 2014, USA, Tucson, Arizona).
- The sixth international workshop on Optical Terahertz Science and Technology (March 8 – 13, 2015, San Diego, California, USA).
- 11th International Conference on Research in High Magnetic Fields (July 1 – 4, 2015, Grenoble, France).
- XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo, Ukraine).
- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (June 6 – 10, 2016, Kharkiv, Ukraine).
- 4th International Symposium Optics & its Applications (July 25 – 28, 2016, Yerevan-Ashtarak, Armenia).
- XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals” (August 27 – September, 2016, Tartu, Estonia).
- XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 20 – 27, 2017, Kyiv, Ukraine).
- VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018 (October 2 – 4, 2018, Vinnytsia, Ukraine).

- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (August 25-30, 2019, Odesa, Ukraine).

- I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" (June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в двадцяти одній науковій публікації: 6 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6] і 15 тезах доповідей в збірниках праць міжнародних конференцій [7-21].

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) ТА ЕРБІЄВОГО АЛЮМОБОРАТА $ErAl_3(VO_3)_4$ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ, ЩО В НИХ СПОСТЕРІГАЮТЬСЯ (ОГЛЯД).

Подвійні молібдати $AR(MoO_4)_2$ ($A =$ лужної метал, $R = Y, La-Lu$) і борати $RM_3(VO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu, M=Al, Fe, Cr, Mn$) – належать до найбільш великих сімейств складнооксидних неорганічних сполук. Систематичні і комплексні дослідження по вивченню будови і фізичних властивостей цих матеріалів почалися в 1960-х роках, але їх вивчення до сих пір є актуальним. Потужним стимулом до цього є не тільки отримання фундаментальних наукових результатів, а й виявлення перспективних функціональних властивостей у сполуках розглянутого класу. Матеріали на основі таких сполук мають лазерні, сцинтиляційні, нелінійно-оптичні, сегнетоелектричні та інші прикладні властивості [22-24]. Поряд з кристалічними сполуками, які проявляють одну таку властивість, особливий інтерес представляють поліфункціональні матеріали, що поєднують кілька властивостей. Особливий інтерес викликають сполуки, що містять люмінесцентні елементи (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm) [25-27]. Вони володіють добрими спектральними характеристиками, а допущення даних структур іншими катіонами лантанідів збільшує перспективи використання цих матеріалів в світлодіодах і лазерах. Такі кристали об'єднують гарні спектроскопічні властивості рідкісноземельних іонів: широкі й інтенсивні смуги випромінювання поляризованого світла, високий квантовий вихід люмінесценції та слабе концентраційне гасіння, з прийнятними тепловими та термооптичними характеристиками вміщуючого матеріалу. Сполуки, що містять катіони Tm^{3+} , використовуються в якості синіх люмінофорів, сполуки на основі Eu^{2+} і Tb^{3+} – в якості зелених, Pr^{3+} і Eu^{3+} – червоних, Ce^{3+}

– жовтих люмінофорів для флуоресцентних ламп, світлодіодів, а також в якості біохімічних зондів. Кристали з шаруватою структурою, що підсилює поляризаційну анізотропію спектроскопічних властивостей, можуть використовуватися в мікročіпових або тонкоплівкових лазерах [33-36]. Як правило, технічно перспективні кристалічні матеріали повинні мати такі загальні якості [23,44]: 1) хімічний склад і кристалічна структура речовини повинні забезпечувати необхідну фізичну властивість (в ряді випадків допускається введення іонів-активаторів); 2) висока хімічна і оптична однорідність кристалів; 3) термічна і хімічна стабільність; 4) достатня механічна міцність і твердість. Ці вимоги можуть доповнюватися і уточнюватися в залежності від специфіки застосування тієї чи іншої фізичної властивості кристалічного матеріалу. Наприклад, сцинтиляційні кристали повинні мати високу радіаційну стійкість [24], а лазерні матеріали – високу оптичну однорідність [23]. Крім того, важливим фактором є хімічна і термічна стійкість матеріалу. Тому сполуки, що мають в своєму складі легко окислювані або відновлювані іони (Cu^+ , Fe^{2+} , V^{5+} і ін.) і термічно нестабільні компоненти (наприклад, атоми водню, органічні молекули), вимагають особливих умов вирощування, контрольованої атмосфери і т.п., що ускладнює як виготовлення кристалів, так і їх використання. У той же час багато подвійних молібдатів і боратів з різними функціональними властивостями досить стабільні і цілком задовольняють перерахованим вище вимогам стійкості. Вони також відрізняються порівняно низькими температурами плавлення ($600-1500^\circ\text{C}$), малою гігроскопічністю, токсичністю, в'язкістю розплавів і іншими перевагами. Це робить їх придатними кандидатами для вирощування великих досконалих монокристалів. Сучасні дослідження відкривають все нові і нові можливості застосування цих матеріалів. В даному розділі наведені загальні відомості про кристалічну структуру і магнітні властивості

досліджуваних сполук, а також описані фазові переходи, що відбуваються в них.

1.1. Загальні відомості про кристалічну структуру подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатів і ербієвого алюмобората.

Досліджувані в даній роботі лужно-рідкісноземельні молібдати $AR(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Cs}, \text{K}; R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) мають схожу кристалографічну будову і належать, в основному, до орторомбічної сингонії [45,46]. Іони Mo^{6+} мають четверну координацію кисню, тобто утворюють MoO_4^- тетраедри. Координаційне число для рідкісноземельних іонів становить вісім, і такі іони утворюють з киснем поліедри, що мають 8 вершин. Лужні іони утворюють з киснем поліедри, що мають 10 вершин.

1.1.1. Кристалічна структура $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Кристал $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ відноситься до сполук зі структурою типу $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$. Структурні фазові переходи в даній сполуці спостерігаються при температурах 120 і 38 К. Експерименти з розсіювання нейтронів [47] показали, що при температурах вище 120 К подвійний цезій-діспрозієвий молібдат має моноклінну структуру $P2/c$ (просторова група C_{2h}^4) з постійними ґратки $a = 0,949$ нм, $b = 0,505$ нм, $c = 0,797$ нм та кутом $\beta = 88,4^\circ$. Вісь a спрямована перпендикулярно площині (bc) шаруватої структури. При температурах 120 – 38 К дана сполука має орторомбічну кристалічну структуру $Pcca$ (просторова група D_{2h}^8 , $Z = 4$, постійні ґратки $a = 1,876$ нм, $b = 0,501$ нм, $c = 0,792$ нм). При зниженні температури нижче 40 К структура кристала знову стає моноклінною $P2_1/c$ (просторова група C_{2h}^5 , $Z = 8$, $a = 1,886$ нм, $b = 1,005$ нм, $c = 0,778$ нм, $\beta = 86,6^\circ$) (Рис. 1.1).

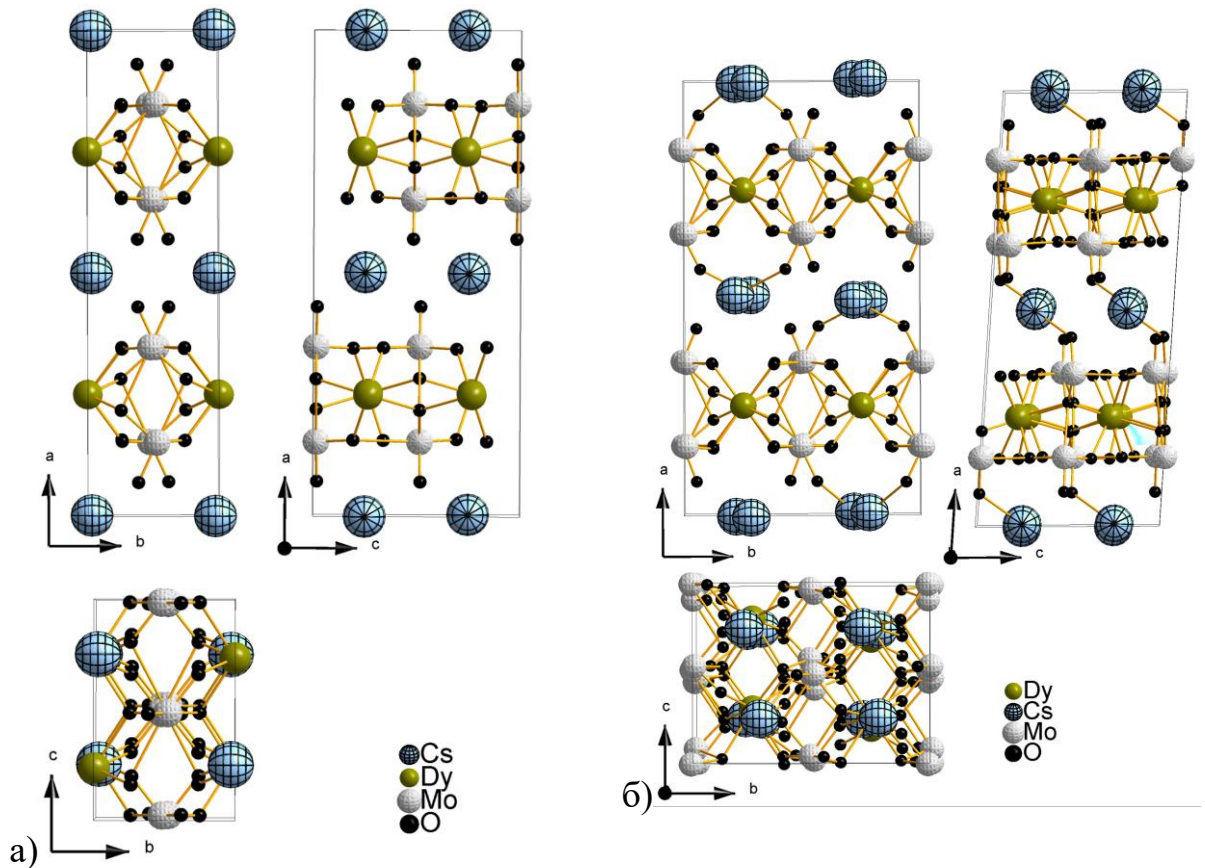


Рис. 1.1. Проекції структури $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ на площини (ab) , (ac) та (bc) при температурах 50 К ($Pcca$) (а) та 15 К ($P2_1/c$) (б) за даними дослідження дифракції нейтронів [47].

Кристалічна структура $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ являє собою набір шарів іонів Cs^+ і шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$, що чергуються уздовж кристалографічного напрямку a , що має максимальний параметр постійної ґратки [48-50]. Згідно [47], в проміжній і низькотемпературній фазах центр інверсії кристалічної комірки знаходиться між іонами Cs^+ в цезієвому шарі. Однак за даними [48], кристал $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ має структуру з центром інверсії в шарі рідкісноземельних іонів і відсутністю центру інверсії між шаровими пакетами $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$, що підтверджується результатами [51-53]. Тому можна припустити, що в [47] координати атомів в кристалі визначені неточно, ймовірно, через деформацію зразка. Таким чином, навіть в таких добре вивчених сполуках часто потрібні додаткові дослідження, здатні внести ясність в окремі дискусійні питання.

Кристалографічні фази, в яких знаходиться подвійний цезій діспрозієвий молибдат, можуть бути описані за допомогою трансформації «батьківської» структури $R\overline{3}m$ (D_{2h}^3). Розкладання звідного зображення в рамках ромбічної групи D_{2h}^3 (з двома формульними одиницями в комірці), в припущенні про збереження індивідуальних тетраедрів MoO_4 , виглядає наступним чином [52]:

$$\Gamma_M = 9A_g + 11B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{3g} + 6A_u + 8B_{1u} + 11B_{2u} + 11B_{3u}, \quad (1.1)$$

з них $6A_u$ коливань неактивні ні в ІЧ, ні в спектрах раманівського розсіювання світла. Так як акустичні моди перетворюються за трьома незвідними зображеннями $\Gamma_A = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$, то в коливальному спектрі повинні бути 69 оптичних мод і 3 акустичні. Фононний спектр кристала в $k=0$ формується двома «типами» коливань елементів ґратки $CsDy(MoO_4)_2$ – «внутрішніми» коливаннями тетраедрів MoO_4 в області частот $400-1000\text{ см}^{-1}$ та «зовнішніми», що включають зміщення катіонів та аніонів, а також розвороти тетраедрів як цілого. З них в ІЧ спектрі поглинання є активними 7 мод при поляризації $E||b$, 10 мод при поляризації $E||a$ і 10 мод при поляризації $E||c$. Активні в ІЧ спектрах «зовнішні» коливання перетворюються за наступним набором зображень: $\Gamma_T = 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$ – трансляційні моди ґратки, $\Gamma_R = 2B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ – обертальні моди. Трансляційні ступені свободи відповідають зсувам катіонів Cs^+ і Dy^{3+} та аніонів $(MoO_4)^-$, обертальні ступені свободи – обертанням MoO_4 . Як бачимо, в кожній поляризації в області «зовнішніх» коливань кількість ліній в ІЧ спектрі ромбічного кристала не перевищує 6. Для моноклінної просторової групи $P2_1/c$ розкладання має вигляд $\Gamma_M = 18A_g + 18B_g + 18A_u + 18B_u$, в тому числі акустичні коливання $\Gamma_A = A_u + 2B_u$, трансляційні $\Gamma_T = 12A_g + 6B_g + 11A_u + 10B_u$ і обертальні $\Gamma_R = 6A_g + 12B_g + 6A_u + 6B_u$. Таким чином, в моноклінній комірці число ліній в ІЧ спектрі збільшується за

рахунок успадкованих з ромбічної фази A_u коливань, які стають ГЧ активними.

1.1.2. Кристалічна структура $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$).

Сполуки досліджуваної серії $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) при низькій температурі мають структуру типу $KY(MoO_4)_2$ [46,49,54]. Структура $KY(MoO_4)_2$ відноситься до орторомбічної сингонії, просторова група ($Pbcn$) D_{2h}^{14} з чотирма формульними одиницями в елементарній комірці (Рис. 1.2).

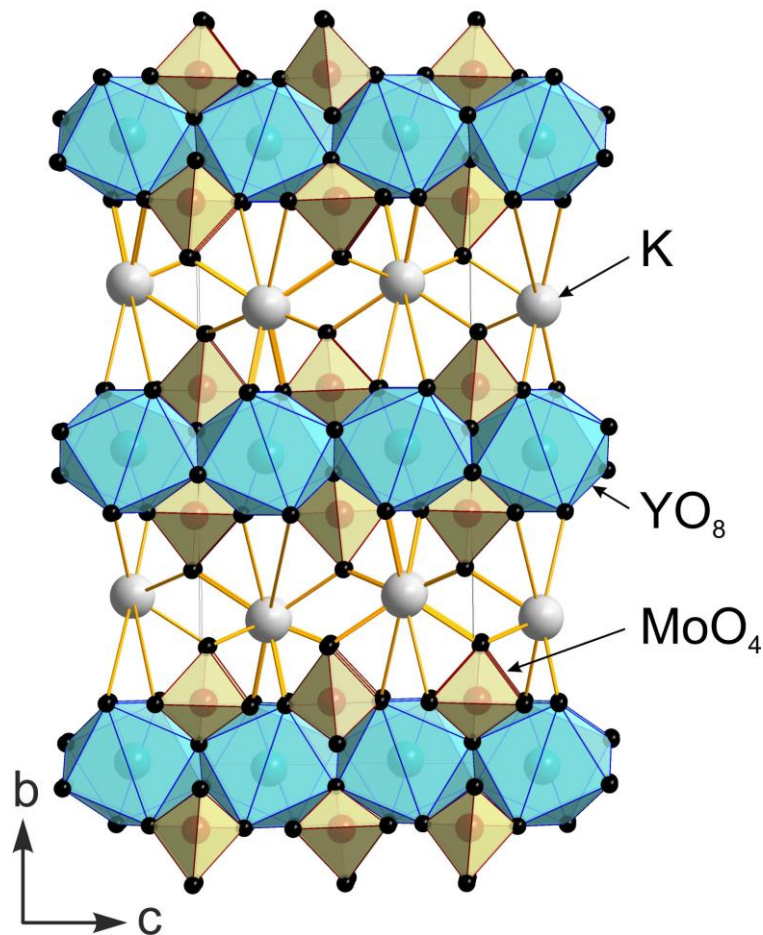


Рис. 1.2. Проекція структури $Pbcn$ типу $KY(MoO_4)_2$ на площину bc за даними рентгеноструктурного аналізу [46,49,54].

Кристали складаються з ланцюжків поліедрів RO_8 , що розташовані уздовж осі c і чергуються зі стрічками, складеними з тетраедрів MoO_4 , разом з ними формуючи шар $[R(MoO_4)_2]$, паралельний площині (ac) . Іони K^+ є

з'єднуючою ланкою між шарами і мають координаційне число 10. Елементарна комірка Браве містить вісім тетраєдрів MoO_4 і по чотири іона K^+ та іона R^{3+} , що формують два шари, зсунутих один щодо одного на $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Таким чином, кристалічна структура даних сполук являє собою набір шарів іонів K^+ і шарових пакетів $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$, які чергуються в кристалографічному напрямку b , що має максимальний параметр ґратки.

Відповідно до проведеного для сполук $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) симетрійного аналізу [55-57], 48 атомів в елементарній комірці породжують 144 коливальні моди в точці Γ зони Бріллюена. Розкладання зображення вектора механічних зсувів елементарної комірки по незвідним зображенням точкової групи D_{2h} має вигляд:

$$\Gamma_M = 17A_g + 19B_{1g} + 17B_{2g} + 19B_{3g} + 17A_u + 19B_{1u} + 17B_{2u} + 19B_{3u} \quad (1.2)$$

Акустичний спектр характеризується зображеннями

$$\Gamma_A = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \quad (1.3),$$

а оптичний

$$\Gamma_O = 17A_g + 19B_{1g} + 17B_{2g} + 19B_{3g} + 17A_u + 18B_{1u} + 16B_{2u} + 18B_{3u} \quad (1.4).$$

Оптичні моди розподіляються наступним чином:

$$\Gamma_T = 5A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 7B_{3g} + 5A_u + 6B_{1u} + 4B_{2u} + 6B_{3u} \quad - \text{трансляційні моди}$$

ґратки;

$$\Gamma_R = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad - \text{обертальні моди};$$

$$\Gamma_{int} = 9A_g + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_u + 9B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u} \quad - \text{внутрішні моди}$$

системи $(\text{MoO}_4)_2$ (зв'язки між іонами кисню і молібдену в тетраєдрі MoO_4 сильніші, ніж зв'язки між собою інших іонів в кристалі [58]).

B_u моди активні в ІЧ спектрах, але не активні в спектрах раманівського розсіювання світла, A_g і B_g моди активні в раманівських спектрах, але не активні в ІЧ, A_u моди неактивні ні в ІЧ ні в раманівських спектрах (Таблиця 1.1).

Таблиця 1.1. Теоргруповий аналіз для кристала $KY(MoO_4)_2$ ($Pbcn$ (D_{2h}^{14}), $Z=4$, порядок групи $g=8$). θ_R – кут повороту при операції R ; χ_R – характери, пов'язані з операцією R ; U_R – число позицій атомів, що залишаються інваріантними після операції R ; $U(r)$ – число атомів, центри симетрії яких залишаються інваріантними після операції R ; n_i – загальне число ступенів свободи; $n_i(aq)$ – число акустичних мод (трансляції кристала як цілого); $n_i(t)$ – число трансляційних мод ґратки; $n_i(r)$ – число обертальних мод ґратки; $n_i(int)$ – число внутрішніх коливань тетраедра MoO_4 .

	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	σ_x	σ_y	σ_z	n_i	$n_i(aq)$	$n_i(t)$	$n_i(r)$	$n_i(int)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	17	0	5	3	9
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	19	0	7	3	9
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	17	0	5	3	9
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	19	0	7	3	9
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	17	0	5	3	9
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	19	1	6	3	9
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	17	1	4	3	9
B_{3u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	19	1	6	3	9
θ_R	0	π	π	π	π	0	0	0					
$\pm 1+2\cos\theta_R$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1					
$1\pm 2\cos\theta_R$	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1					
U_R	48	0	8	0	0	0	0	0					
χ_R	144	0	-8	0	0	0	0	0					
$U(t)$	16	0	8	0	0	0	0	0					
$\chi_R(aq)$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1					
$\chi_R(t)$	45	-1	-7	1	3	-1	-1	-1					
$U(r)$	8	0	0	0	0	0	0	0					
$\chi_R(r)$	24	0	0	0	0	0	0	0					

Таким чином, в ІЧ спектрі поглинання цих кристалів має спостерігатися 18 коливальних мод при поляризації $E||a$, 16 коливальних мод при поляризації $E||b$ і 18 коливальних мод при поляризації $E||c$.

1.1.3. Кристалічна структура ербієвого алюмобората.

Ербієвий алюмоборат $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – представник сімейства рідкісноземельних алюмоборатів $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$). $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ має структуру типу хантіта з тригональною просторовою групою $R32$ (D_3^7 , $Z = 3$), постійні ґратки $a=0,92833(7)$ нм та $c=0,7.2234(6)$ нм [59-61]. Кристалічна структура рідкісноземельних алюмоборатів являє собою набір шарів, перпендикулярних кристалографічної осі c . Шари складаються з тригональних призм RO_6 , октаедрів AlO_6 , а також трикутних груп BO_3 (Рис. 1.3а). Іони бора $\text{B}(1)$ і $\text{B}(2)$ розташовані в структурі в позиціях $3b$ та $9e$ з симетрією відповідно 32 (D_3) і 2 (C_2). Рідкісноземельні іони розташовуються на поворотних осях 3 (симетрія позиції 32) в злегка викривлених призмах з атомів кисню. Уздовж осей три призми відокремлені одна від одної атомами бору $\text{B}(1)$, що чергуються з ними уздовж цих же осей в ізольованих правильних кисневих трикутниках. В інших напрямках, вони розділяються іоннами алюмінію в октаедрах. Рідкісноземельний іон оточений шістьма іонами кисню, кожен з яких з'єднаний з групою BO_3 ковалентним зв'язком. злегка викривлених призмах з іонів кисню. Октаедри катіонів Al^{3+} з'єднуються по ребрах і утворюють закручені ланцюжки, витягнуті паралельно осі c уздовж 3_1 . Між ланцюжками октаедрів в трикутниках на подвійних осях розташовуються атоми $\text{B}(2)$, що утворюють «зкручені сходи» навколо інших гвинтових осей (3_2). Різні ланцюжки пов'язані призмами RO_6 і трикутниками $\text{B}(2)\text{O}_3$, причому кожна з цих груп зв'язує три ланцюжки (Рис. 1.3б) [61].

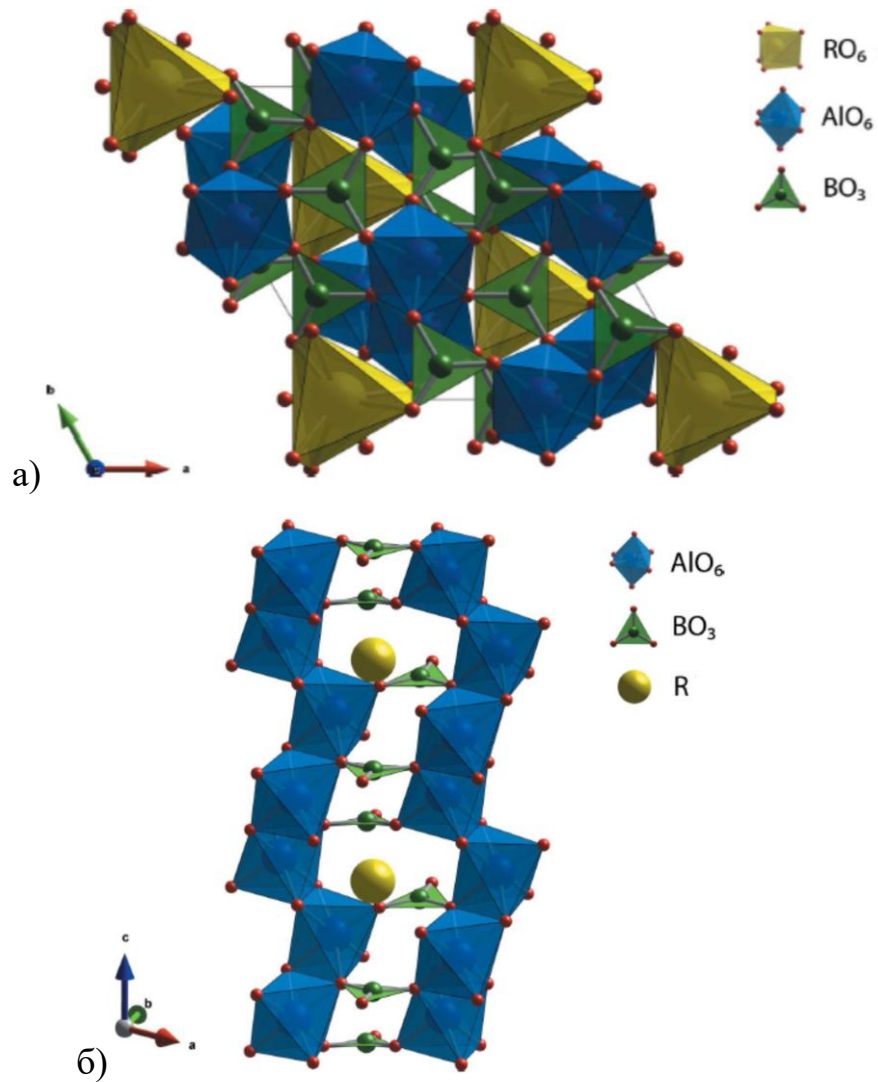


Рис. 1.3. Кристалічна структура рідкісноземельних алюмоборатів $RAI_3(BO_3)_4$ (а). Структура, що показує спіральні ланцюжки, що складаються з октаєдрів AlO_6 , з'єднаних групами BO_3 уздовж осі c в $RAI_3(BO_3)_4$ (б) [61].

1.2. Структура електронних рівнів і магнітні властивості подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$) і ербієвого алюмобората.

Рідкісноземельні елементи являють собою ряд лантаноїдів, і характеризуються послідовним заповненням $4f$ -електронної оболонки [62]. Рідкісноземельні елементи в кристалах зазвичай знаходяться в вигляді тривалентних катіонів R^{3+} , що мають електронну конфігурацію $[Xe]4f^n$, де n знаходиться в діапазоні від нуля (лантан) до чотирнадцяти (лютецій). Магнетизм рідкісноземельних іонів обумовлений властивостями

незаповненої $4f$ -оболонки. Радіальне розширення $5s$ і $5p$ орбіталей більше, ніж у $4f$ -оболонки, ці орбіталі забезпечують екранування нижчих $4f$ -електронів [63,64]. В результаті $4f$ -електрони слабо схильні до впливу кристалічного поля, ґраткових фононів і поля статичної деформації. Тому електронним переходам в рідкісноземельних іонах властиві дуже чіткі атомоподібні спектри, що характеризуються серією вузьких спектральних ліній ($\leq 1 \text{ см}^{-1}$). Вплив кристалічного поля на рідкісноземельні іони розглядається в роботах [40,65-68]. Важливим наслідком дуже різких внутрішньоконфігураційних переходів $4f$ -оболонки є те, що вони можуть бути точно описані за допомогою квантової теорії атомної спектроскопії [65,68-70].

Основний внесок у формування спектрів вільних іонів вносять кулонівське міжелектронне відштовхування і спін-орбітальна взаємодія. Кулонівське відштовхування розщеплює $4f^n$ -конфігурацію на терми, віддалені один від одного приблизно на 10^4 см^{-1} . Спін-орбітальна взаємодія знімає виродження, розділяючи кожен терм на $2J+1$ мультиплетів з розщепленням порядку 10^3 см^{-1} . Для мультиплетів використовують умовні позначення виду $^{2S+1}\boxed{L}_J$, де S – повний спіновий кутовий момент, L – повний орбітальний кутовий момент, а J – повний кутовий момент. L традиційно вказується з використанням спектральних літерних позначень, тобто $L=0, 1, 2, 3, \dots$ позначається S, P, D, F, ... відповідно. Хоча число термів, що утворюються при розщепленні виродженого рівня $4f^n$ -конфігурації, в загальному випадку досить велике, магнітні властивості рідкісноземельних іонів визначаються основним термом. Основні мультиплети рідкісноземельних іонів добре описуються в наближенні Рассела-Саундерса. У цьому наближенні орбітальні і спінові моменти електронів формують сумарні орбітальний L і спіновий S моменти іона, які потім складаються в повний момент J . Для збуджених мультиплетів необхідне використання наближення $j-j$ зв'язку, при якому орбітальний і

спіновий моменти кожного електрона утворюють повний момент j , що потім складаються в повний момент іона J [71].

Наступною за величиною взаємодією є штарківське розщеплення, спричинене електричним полем лігандів. Як згадувалося вище, $4f$ -електрони екрановані від оточення зовнішніми оболонками. Тому в разі дослідження рідкісноземельних іонів, кристалічне поле можна вважати збуренням, що знімає $2J+1$ -кратне виродження мультиплетів і слабо змішує стани з різними J . Вплив кристалічного поля призводить до розщеплення мультиплету на величину порядку $100-1000 \text{ см}^{-1}$. Ступінь, в якій виродження кожного мультиплету $^{2S+1}L_J$ може бути знято через вплив кристалічного поля, залежить від симетрії точкової групи кристала. Якщо симетрія точкової групи досить низька, виродження $2J+1$ може бути повністю знято для некрамерсових іонів (іонів R^{3+} з парним числом валентних електронів). Для крамерсових іонів, які мають непарне число валентних електронів, кристалічне поле здатне розщепити терм тільки до $(2J+1)/2$ дублетів. Для повного розщеплення крамерсових дублетів потрібен вплив зовнішнього магнітного поля.

Крім того, на структуру спектральних ліній впливають надтонкі взаємодії ядерного спіна і ядерного квадрупольного моменту з спінами валентних електронів, релятивістські поправки і межконфігураційні ефекти.

Подвійні лужно-рідкісноземельні молібдати мають низьку симетрію кристалічної ґратки (D_{2h} , C_{2h}), а, отже, і низьку локальну симетрію рідкісноземельних іонів. Основний мультиплет рідкісноземельних іонів розщеплюється кристалічним полем до невироджених крамерсових дублетів, а в некрамерсових іонах в залежності від констант кристалічного поля основний стан є або синглетним, або квазідублетним. Ці стани виникають при розщепленні такого основного мультиплету

низькосиметричними компонентами кристалічного поля ромбічної симетрії.

У низьковимірних системах, до яких відносяться досліджувані в даній роботі подвійні лужно-рідкісноземельні молібдати, сильна анізотропія фізичних властивостей призводить до ряду особливостей в енергетичному спектрі магнітного іона. Наявність значного магнітного моменту в рідкісноземельних іонах і порівняно невелика обмінна взаємодія підвищують роль диполь-дипольної взаємодії. Низька симетрія кристалів призводить до низької магнітної розмірності. І, нарешті, в результаті взаємозв'язку між електронною і фононною підсистемами в цих низькосиметричних магнітних кристалах спостерігається істотна нестабільність решітки. Це призводить до появи різних фазових переходів, магнітних і структурних (в тому числі типу кооперативного ефекту Яна-Теллера (КЕЯТ)), сегнетоелектричних і сегнетоеластичних. Магнітне впорядкування з утворенням досить складних магнітних структур відбувається в області низьких температур (нижче 1,5 К) [51,72,73]. Структурні переходи типу КЕЯТ спостерігаються вище гелієвих температур. Фазові переходи (в тому числі структурні) в цих системах можуть бути індуковані також і магнітним полем [51]. Таким чином, багато подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатів є дуже хорошими об'єктами для вивчення мікроскопічних механізмів фазових переходів, пов'язаних з КЕЯТ.

1.2.1. Структура електронних рівнів і магнітні властивості сполук $KYb(MoO_4)_2$ та $ErAl_3(VO_3)_4$.

З досліджуваних сполук тільки в подвійному калій-іттербієвому молібдаті і ербієвому алюмобораті не спостерігалися спонтанні або індуковані магнітним полем структурні фазові переходи.

Основний стан іона Yb^{3+} , ${}^2\text{F}_{7/2}$ ($S=1/2$, $L=3$, $J=7/2$) в кристалі $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ розщеплено до крамерсових дублетів [74]. Енергетична відстань ΔE між основним і першим збудженим дублетами мультиплету ${}^2\text{F}_{7/2}$ становить близько $\Delta E=150\text{--}200\text{ см}^{-1}$. При вивченні спектрів ЕПР кристала $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ виявлено два нееквівалентних центра іонів Yb^{3+} [75]. Симетрія локального оточення іонів Yb^{3+} не вище ромбічної, а їх локальні осі x і z розгорнуті в різні боки на кут $\varphi=34^\circ$ відносно кристалографічних осей a і c , відповідно. Виміряні величини головних значень g -тензора для обох центрів однакові, що говорить про їхню фізичну еквівалентність. Значення головних компонент g -тензора: $g_z=6,34\pm 0,05$; $g_x=1,8\pm 0,05$. При орієнтації зовнішнього магнітного поля уздовж магнітної осі y , що збігається з кристалографічною віссю b , лінії двох центрів збігаються, також виявлено незначне розщеплення резонансної лінії в спектрі ЕПР зі зміною частоти.

В $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ основним мультиплетом іона Er^{3+} є ${}^4\text{I}_{15/2}$ ($S=3/2$, $L=6$, $J=15/2$). За результатами спектроскопічних досліджень було встановлено, що основний дублет розщепленого кристалічним полем мультиплету ${}^4\text{I}_{15/2}$ відокремлений від першого збудженого дублета на $\sim 46\text{ см}^{-1}$ [76]. Спектроскопічні властивості і люмінесценція кристала $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ були представлені і проаналізовані за допомогою теорії Джадда-Офельта [60]. Цей кристал має сильну магнітну анізотропію типу легка площина ($\chi_c/\chi_a=0,045$ при $T=5\text{ К}$), і температурна залежність його сприйнятливості істотно відхиляється від закону Кюрі-Вейсса [36]. Також $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ демонструє досить великий магнітоелектричний ефект. Величина $P_x(H_y)$ становить $140\text{ }\mu\text{C}/\text{м}^2$ при температурі 3 К і в магнітному полі 70 кЕ . При більш високих температурах значення поляризації зменшуються, проте магнітоелектричний ефект спостерігається при температурах до 100 К [36].

1.2.2. Магнітні властивості і структурні фазові переходи в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

У подвійному калій-тулієвому молібдаті основний мультиплет $^3\text{H}_6$ ($S=1$, $L=6$, $J=6$) іонів Tm^{3+} розщеплюється кристалічним полем на 13 синглетних рівнів. З досліджень кутових залежностей спектрів ЕПР було встановлено наявність двох магнітонееквівалентних центрів, розгорнутих в площині ac на кути $\pm 7,6^\circ$. Два найнижчих штарківських рівня утворюють квазідублет зі щілиною в нульовому полі $\Delta=2,3 \text{ см}^{-1}$. При орієнтації зовнішнього магнітного поля паралельно осі c кристала g -фактор спектроскопічного розщеплення найнижчого квазідублета максимальний ($g_c \approx 13,9$), а вздовж напрямків a , b він дорівнює $\approx 0,4$ [77,78]. Відносно мала ширина ліній резонансного поглинання іонів Tm^{3+} ($\Delta H_{1/2}=500 \text{ кЕ}$ при $H||c$) може бути задовільно пояснена за допомогою диполь-дипольної взаємодії. Вимірювання спектрів ІЧ і раманівського розсіювання світла дозволили встановити, що перший збуджений електронний рівень іонів Tm^{3+} розташований на $2,3 \text{ см}^{-1}$ вище основного, другий збуджений рівень відстоїть від основного на 200 см^{-1} [79]. Таким чином, було показано, що $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в хорошому наближенні можна вважати електронною дворівневою системою. Вимірювання магнітної сприйнятливості і теплоємності показали, що кристал $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ до температури $0,1 \text{ К}$ є магнітонеупорядкованим і не демонструє структурного фазового переходу [80]. Сильна анізотропія g -факторів спектроскопічного розщеплення і розташування іонів Tm^{3+} у вигляді ланцюжків дозволяє описати поведінку магнітної підсистеми досліджуваної сполуки за допомогою гамільтоніана Ізинга.

У подвійному калій-ербієвому молібдаті іон Er^{3+} є крамерсовим, основний мультиплет $^4\text{I}_{15/2}$ розщеплений на 8 крамерсових дублетів з енергіями $15, 32, 74, 185, 258, 317, 324 \text{ см}^{-1}$, положення яких практично

однаково при температурах 4,2 та 77 К [81,82]. Спектри електронного парамагнітного резонансу [83,84] та ізотермічна намагніченість [85], отримані при температурах вище 2 К, дозволили встановити, що основний дублет має сильно анізотропний g -фактор зі значеннями 14,7, 1,8 і 0,7 уздовж осі легкого, середнього і важкого намагнічування відповідно. Осі g -тензора в площині ac розгорнуті щодо кристалографічних осей на різні кути. Для основного дублета це відхилення не вдається визначити досить точно, за наявними експериментальними даними воно становить від $\pm 3^\circ$ до $\pm 9^\circ$ [84,86], для першого збудженого дублета розворот осей дорівнює $\pm 56^\circ$ [84].

Термодинамічні дослідження показали наявність магнітних кореляцій, які були описані в рамках моделі феромагнітних ланцюжків Ізинга ($S=1/2$) з внутріланцюжковим зв'язком $|J_1|/k_B \approx 0,85$ К ($0,6$ см $^{-1}$) і міжланцюжковим антиферомагнітним зв'язком $|J_2| \approx 0,2|J_1|$ [87,88]. За даними вимірів магнітної сприйнятливості [72,89-91] при $T_N=0,95$ К відбувається магнітний фазовий перехід в антиферомагнітний упорядкований стан. Магнітний порядок дуже слабкий, вже невелике магнітне поле $B \approx 100$ мТл, прикладене уздовж легкої осі, повністю пригнічує фазовий перехід [88]. При відсутності зовнішнього поля нижче температури Нееля імовірно формується неколінеарна антиферомагнітна структура. Магнітні моменти іонів ербію лежать в площині ac , і утворюють кут близько 9° до осі c [89,90]. Результати вимірювань намагніченості дозволяють припустити, що напрямок легкого намагнічування паралельний осі c з постійною ґратки $0,791$ нм [91]. Цей напрямок збігається з напрямком ланцюжків іонів Er^{3+} , що знаходяться на відстані $0,3997$ нм один від одного (Рис.1.2).

У подвійних калій-тулієвому і калій-ербієвому молібдатах структурний фазовий перехід типу КЕЯТ не спостерігається при температурах до ≈ 1 К. Однак сильна спін-орбітальна взаємодія, орбітальне виродження і, як наслідок, нестабільність ґратки цих сполук сприяють

індукуванню зовнішнім магнітним полем структурного фазового переходу даного типу. В $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ низькотемпературний індукований структурний фазовий перехід першого роду був виявлений за допомогою аналізу кутових залежностей спектра ЕПР іона Tm^{3+} при орієнтації зовнішнього магнітного поля вздовж напрямку малого g -фактора [72, 92]. Аналогічний перехід також спостерігався в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ [86, 93]. У цих сполуках при температурі 1,8 К в області магнітних полів 3–4,6 Тл, коли зовнішнє магнітне поле направлено вздовж найменшого g -фактора, в спектрах ЕПР спостерігається різке зменшення інтенсивності лінії поглинання при зміні зовнішнього магнітного поля (Рис.1.4).

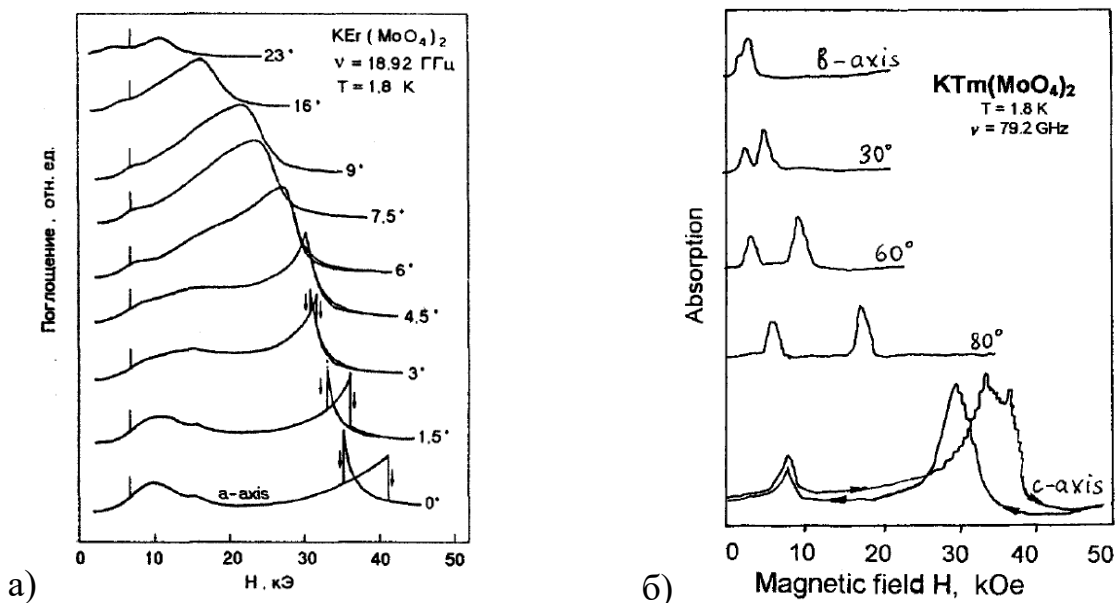


Рис.1.4 а) Польова залежність спектра поглинання в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ для різних напрямків магнітного поля в площині ac при $T=1,8 \text{ K}$. Стрілками показана зміна спектра при збільшенні і зменшенні зовнішнього магнітного поля [86]. б) Польова залежність спектра поглинання в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ для різних напрямків магнітного поля в площині ac при $T=1,8 \text{ K}$ [72].

Відзначається значний гістерезис ($\Delta H=0,05 \text{ Тл}$). В $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ виявлена тільки одна така аномалія. В $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ спостерігається додаткова особливість в полі близько 0,7 Тл, а на високопольовій частині лінії поглинання – ступінчаста структура.

З ростом температури вище 2 К аномалії поглинання зникають. Положення цих особливостей не залежить від частоти експерименту при даній температурі. Звідси випливає, що спостережувані особливості не є електронним парамагнітним резонансом, а обумовлені фазовим переходом.

Аналогічна аномалія спостерігається на кривій диференційної магнітної сприйнятливості dM/dH . В $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при температурах нижче 2 К спостерігається стрибок dM/dH в магнітному полі близько 4 Тл. При прямому і зворотному ході магнітного поля спостерігається гістерезис величиною приблизно 0,4 Тл. Ці аномалії зникають при підвищенні температури вище 2 К (Рис.1.5).

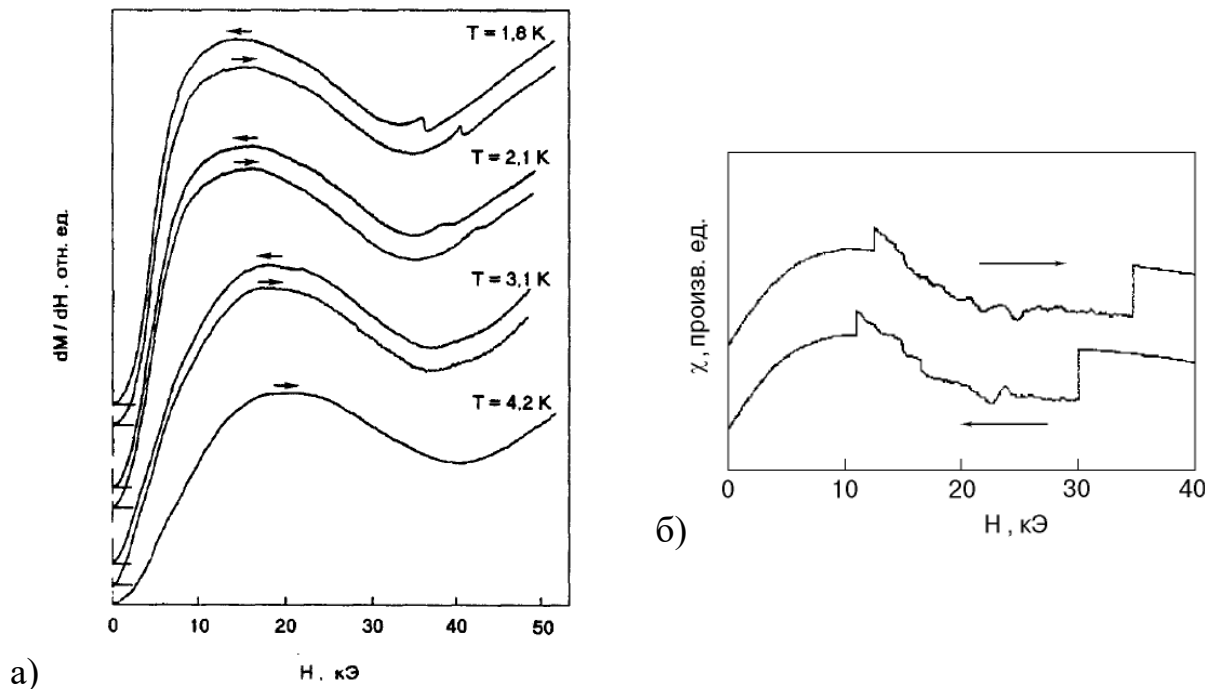


Рис. 1.5 а) Польова залежність dM/dH в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при $H||a$ в діапазоні температур 1,8-4,2 К. Стрілки показують напрямок зміни H [93]. б) Польова залежність магнітної сприйнятливості χ в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ ($T=1,7$ К, $f=1,7$ кГц, $H||a$). Стрілками позначено зміну напрямку зовнішнього магнітного поля [92].

В $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при 1,8 К залежність dM/dH демонструє скачки сприйнятливості як в полі, близькому до 3 Тл, так і в полі близько 0,7 Тл. Обидві аномалії показують чіткий гістерезис при зміні напрямку поля [72].

Для фазового переходу в подвійному калій-єрбієвому молібдаті за експериментальними даними побудовані $H-T$ та $\varphi-H$ діаграми (T – температура, φ – кут, під яким направлено магнітне поле до осі a) (Рис.1.6) [86] і запропоновані феноменологічні моделі, що описують даний перехід [94,95]. Проте, не дивлячись на розуміння загальних причин спостережуваного в обох сполуках фазового переходу, конкретний механізм переходу залишається неясним.

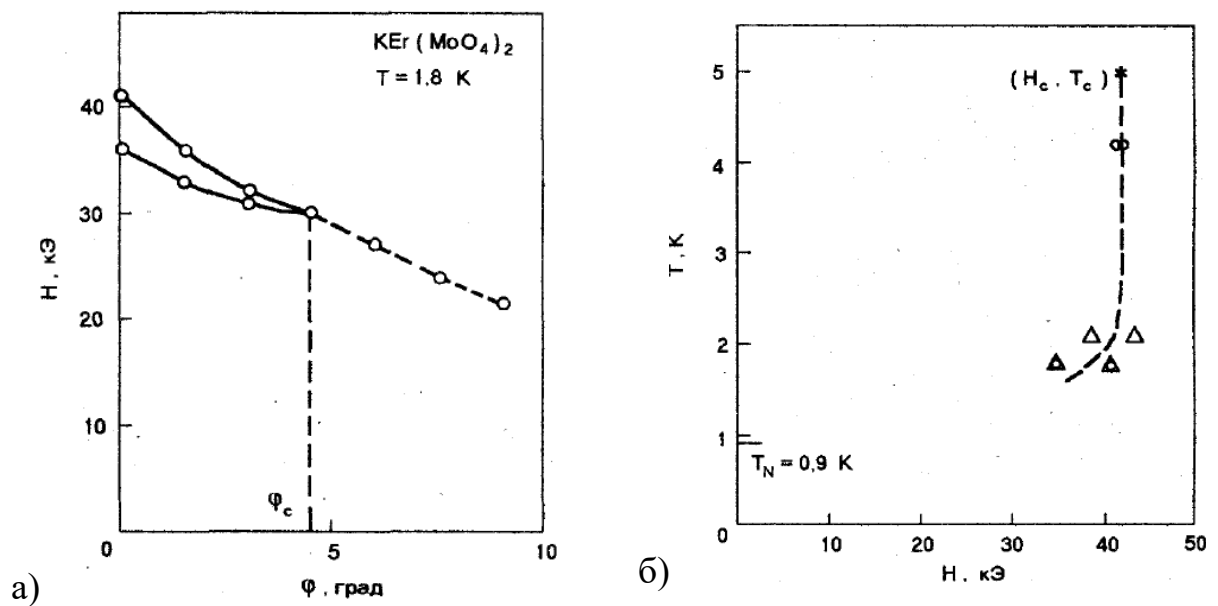


Рис.1.6 [86] а) Кутова залежність фазового переходу першого роду при $T=1,8$ К в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, відповідно даним (Рис.1.5а). Критичний кут $\varphi_c=\pm 4,5^\circ$ від осі a . б) Залежність температури фазового переходу в від зовнішнього магнітного поля; кружечки – результати експерименту, трикутники – дані роботи [81].

1.2.3. Магнітні властивості і структурні фазові переходи в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Основний стан ${}^6\text{H}_{15/2}$ іона Dy^{3+} в кристалі $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в кристалічному полі моноклінної симетрії розщеплюється на 8 крамерсових дублетів [51, 96, 97]. Інтервали між найнижчими крамерсовими дублетами основного мультиплету іона Dy^{3+} $J=15/2$ (основний стан) і $J=13/2$ і $J=11/2$

(перші два збуджених стани) мають величини, відповідно, $\sim 18 \text{ см}^{-1}$ та $\sim 70\div 75 \text{ см}^{-1}$. У цій сполуці відбувається структурний фазовий перехід при температурі $T_{\text{П}} \approx 14 \text{ К}$ [98]. В діапазоні температур СФП ІЧ мода з енергією 18 см^{-1} сильно уширюється і при температурі $T < T_{\text{П}}$ її частота стає рівною $\approx 28 \text{ см}^{-1}$ [99,100]. Дослідження спектрів раманівського розсіювання світла показали, що вище температури фазового переходу в області першого збудженого крамерсового дублета іона Dy^{3+} спостерігається одна лінія в спектрі розсіювання ($18,3 \text{ см}^{-1}$ ($T=24 \text{ К}$)). При низьких температурах виявлено чотири лінії ($16,5, 21,0, 24,9$ и $29,1 \text{ см}^{-1}$ ($T=2 \text{ К}$)), що вказує на існування чотирьох геометрично нееквівалентних іонів Dy^{3+} [101]. В спектрах ІЧ-пропускання при зниженні температури від 18 до $1,5 \text{ К}$ енергія першого збудженого рівня іонів Dy^{3+} змінюється з 18 см^{-1} до приблизно 27 см^{-1} [102]. Також при температурах нижче 15 К спостерігається електронне збудження близько 22 см^{-1} . Це свідчить, що мода, яка пов'язана з переходом на перший збуджений рівень мультиплету ${}^6\text{H}_{15/2}$ іонів Dy^{3+} , зміщується в бік більш високих енергій і розпадається на дві моди різної інтенсивності з енергіями 22 и 27 см^{-1} .

За даними ЕПР [103], нижче 14 К в елементарній комірни є чотири магнітонееквівалентних центру іона Dy^{3+} . Подібно подвійним калій-тулієвому і калій-ербієвому молибдатам, $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ відноситься до ізінговських магнетиків, і в ньому спостерігається сильна анізотропія g -тензора: $g_a \approx 17$, $g_{b,c} \approx 2$. Цей кристал переходить в магнітовпорядкований стан при $1,1 \text{ К}$ [104].

Дослідження магнітної сприйнятливості і намагніченості [105] дозволяють зробити висновок, що в магнітовпорядкованій фазі $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ має неколінеарну чотирьохпідграткову магнітну структуру, значний внесок в формування якої вносить диполь-дипольна взаємодія. Напрямки магнітних моментів підграток визначаються головним чином одноіонною анізотропією і ізінговським характером g -факторів. Фазовий перехід

супроводжується збільшенням енергетичної щільності між двома найнижчими крамерсовими дублетами основного мультиплету ${}^6H_{15/2}$: від 18 см^{-1} (високотемпературна фаза) до 27 см^{-1} (низькотемпературна фаза) [98,106]. Зовнішнє магнітне поле, прикладене в площині ac в будь-якому з напрямків, які не паралельні жодній з кристалографічних осей, пригнічує фазовий перехід [107]. У низькотемпературній фазі $KDy(MoO_4)_2$ в спектрах ЕПР є два орієнтаційно-нееквівалентних центри Dy^{3+} . Напрямки максимальних g -факторів цих центрів утворюють кут 45° з кристалографічною віссю c . У магнітному полі, орієнтованому вздовж напрямку максимального g -фактора, був виявлений структурний фазовий перехід антиферродісторсійного типу [107,108], критичні магнітні поля якого складають $H_{кр1}=3,2\text{ Тл}$ і $H_{кр2}=4\text{ Тл}$ при $T=6,8\text{ К}$ (Рис.1.7 а) [108]. У зазначених полях нееквівалентні ЕПР центри Dy^{3+} стають еквівалентними. Феноменологічна модель [103] вказує, що фазовий перехід призводить до подвоєння елементарної комірки зі зниженням симетрії до моноклінної. Проте, мікроскопічний механізм даного переходу залишається неясним. У роботах [108,109] показано, що в процесі фазових перетворень відбуваються два фазових переходу з близькими критичними температурами. Таким чином, існує розкид даних у визначенні кількості низькотемпературних фаз і їх симетрії, тому немає однозначної думки про механізм фазового переходу в $KDy(MoO_4)_2$ [96-98,101,103,104,106-111] (Рис.1.7).

Дослідження спектрів раманівського розсіювання світла в діапазоні температур $2\text{--}300\text{ К}$ [101] показали, що при фазовому переході не спостерігається поведінка типу «м'яка мода» ні для фононних мод, ні для ліній, що відповідають низькоенергетичним електронним переходам іона Dy^{3+} . При цьому в низькотемпературній фазі виявлено появу ряду додаткових фононних ліній, що вказує на подвоєння примітивної комірки при фазовому переході. На основі аналізу симетрії фононних мод в

кристалі $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ був зроблений висновок, що симетрія низькотемпературної фази переважно моноклінна зі збереженням осі другого порядку вздовж кристалографічного напрямку $b[101]$.

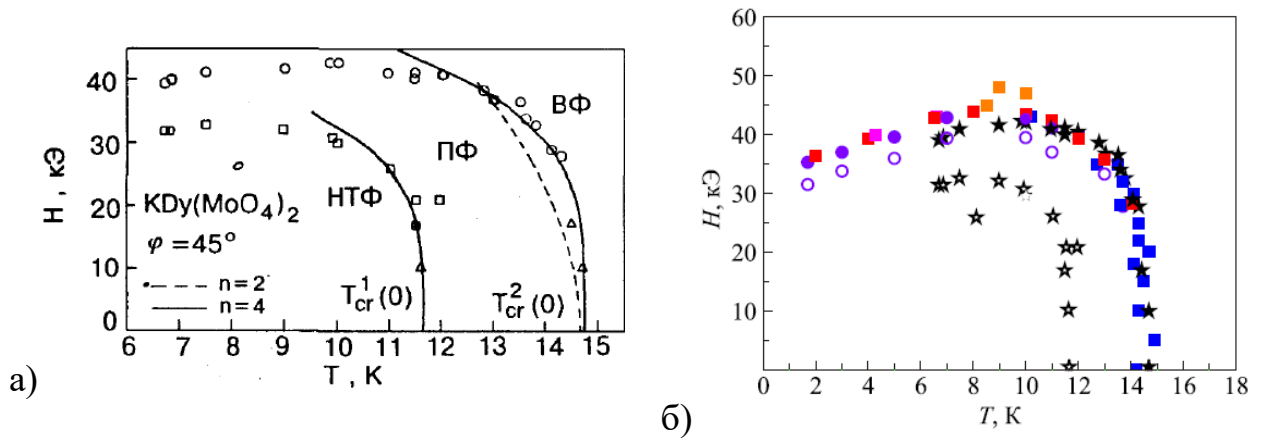


Рис.1.7 а) Фазова діаграма $H(T)$ кристала $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$. Лініями показані розрахункові залежності $H_{cr}^i \propto (T_{cr}^i(0) - T_{cr}^i(H))^{1/n}$. Похибка становить $\pm 0,5$ кЕ [108]. б) Фазова діаграма $H_{кр}(T_{II})$ кристала $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в температурному діапазоні 1,7–15 К. Квадрати – значення $H_{кр}$ и T_{II} , отримані з температурних і магнітопольових залежностей змін швидкості і поглинання поздовжньої $q||u||b$ і поперечної $q||b, u||a$ мод. Закриті та відкриті кружечки – значення $H_{кр1}$ и $H_{кр2}$, отримані з магнітопольових залежностей поглинання поперечної $q||b, u||a$ моди. Закриті та відкриті зірочки – дані про критичні значення $H_{кр1}, T_{II1}$, а також $H_{кр2}, T_{II2}$ відповідно, взяті з робіт [108,109,111].

Вимірювання відносних змін швидкості і поглинання звуку в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ [111] показали суттєву зміну швидкості і поглинання акустичних мод кристала в магнітному полі, орієнтованому вздовж напрямку [111] при температурах нижче T_{II} . Було виявлено, що залежність критичної температури від магнітного поля немонотонна, тобто фазовий перехід носить зворотній характер, і магнітне поле руйнує антиферродісторсіоне впорядкування квадрупольних орбітальних моментів. Була запропонована модель середнього поля, що пояснює виникнення ферріквадрупольного впорядкування в подвійному калій-діспрозієвому молібдаті [102].

У кристалі $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ основний стан ${}^6\text{H}_{15/2}$ іона Dy^{3+} в кристалічному полі локальної симетрії D_2 також розщеплюється на вісім крамерсових дублетів. Вище температури структурного фазового переходу $T_{\text{П}} \approx 40$ К перший і другий збуджені рівні іонів Dy^{3+} мають енергії ~ 22 см^{-1} та ~ 38 см^{-1} , в низькотемпературній фазі збуджений рівень знаходиться на ~ 110 см^{-1} вище основного [112-114]. Для найнижчого дублета g -фактори спектроскопічного розщеплення дорівнюють $g_a=3,7$, $g_b=1$ та $g_c=13,4$ [115]. Дослідження питомої теплоємності, проведені в нульовому магнітному полі, дозволили виявити магнітний фазовий перехід при $T_{\text{П}} \approx 1,3$ К, описаний в рамках двовимірної моделі Ізінга [116]. Дослідження дифракції нейтронів показали, що магнітна структура $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ складається з феромагнітних ланцюжків магнітних моментів іонів Dy^{3+} , орієнтованих уздовж осі c кристала, які антиферомагнітно упорядковані між собою [47].

При температурі $T_{\text{П}} \approx 40$ К в кристалі $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ відбувається структурний фазовий перехід, що супроводжується значною перебудовою електронного спектра іонів Dy^{3+} [117]. Перехід відбувається стрибком і супроводжується гістерезисом, тому він був ідентифікований як перехід першого роду. Енергія основного стану іонів Dy^{3+} при переході змінюється на 80 см^{-1} [112]. За даними вимірів спектрів раманівського розсіювання світла та ІЧ відбиття [118] спостерігається стрибок величин частот оптичних фононів. В області фазового переходу також відбувається зміна на $0,67\%$ параметра a елементарної комірки [119]. Температура фазового переходу практично не змінюється в магнітному полі до 7 Тл [120]. Цікаво, що структурний фазовий перехід першого роду типу кооперативного ефекту Яна-Теллера виявлений в ізоструктурному діаманетику $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ при температурі $T_{\text{П}}=135$ К [121]. Зовнішні прояви цього переходу аналогічні спостережуваним в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Дослідження спектрів пропускання $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в далекому ІЧ діапазоні [53] при поляризаціях електричної компоненти падаючого

випромінювання $E||b$ и $E||c$ в площині шарів bc (Рис. 1.8) показали, що при низькій температурі в далекому ІЧ діапазоні спостерігаються смуги з частотами 27, 40, 56, 59 і 88 см^{-1} при $E||c$ та 41, 59, 70, 84 і 88 см^{-1} при $E||b$. Смуги з частотами 56 та 59 см^{-1} при $E||c$ і 84 та 88 см^{-1} при $E||b$ мають дублетну структуру, тоді як в ізоструктурній сполуці $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2$, в якій відсутній структурний фазовий перехід, подібна структура на відповідних смугах не спостерігається. Моді 41, 59 і 70 см^{-1} мають, швидше за все, електронну природу, так як близькі частоти отримані в [112] з аналізу температурної залежності інтенсивності додаткових смуг спектра пропускання у видимій області. Також цікавим є виникнення при структурному фазовому переході слабких смуг пропускання на частотах 40 см^{-1} (при $E||b$) та 27 см^{-1} (при $E||c$), що ймовірно пов'язано з перебудовою спектра пружних коливань розглянутої системи.

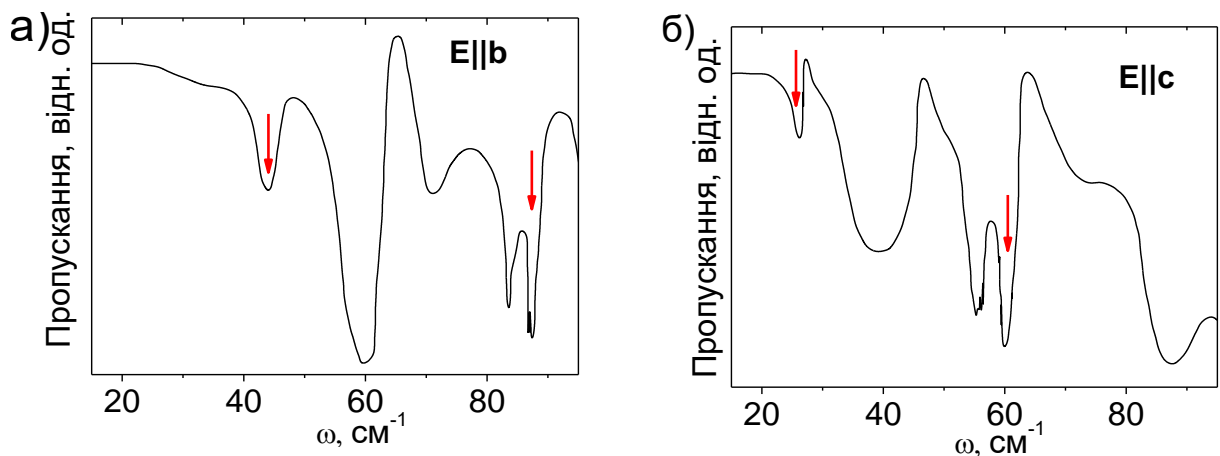


Рис.1.8. Спектр пропускання кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в області частот 10-100 см^{-1} в поляризаціях $E||b$ (а) та $E||c$ при температурі $T \sim 6$ К [53].

В спектрах раманівського розсіювання світла в кристалі $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при $T > 40$ К спостерігаються коливальні моди з частотами 73, 63 і 38 см^{-1} , а також смуга з частотою 8,2 см^{-1} [122,123]. В ізоструктурній сполуці $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ також виявлені смуги з близькими частотами (82, 68, 57, 48 і 18,2 см^{-1}) [124]. При зниженні температури нижче 38 К вигляд спектра ускладнюється, з'являються смуги з частотами 82 та 47 см^{-1} , а мода з частотою 8,2 см^{-1} зникає [118,122]. Походження цих мод пояснюється

зв'язаними коливаннями шарів рідкоземельних іонів і тетраедрів MoO_4 [58,123,125], а збільшення числа ліній – подвоєнням кристалічної комірки при фазовому переході [122].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

При виконанні даної роботи використовувалися такі експериментальні методи, як ІЧ-спектроскопія, ЕПР спектроскопія і калориметрія. Спектроскопічні дослідження подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатів в діапазоні $10\text{-}120\text{ см}^{-1}$ проводилися на ІЧ-спектрометрі ІКС-12 у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України (Харків) і Фур'є-спектрометрі Bruker IFS 113V в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди). Дослідження резонансних властивостей кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ були виконані з використанням трьох експериментальних установок: спектрометру прохідного типу в Лабораторії Сильних магнітних полів Гельмгольцевського Центру Дрезден-Розендорф (Дрезден, Німеччина), установки на основі лазера на вільних електронах FLARE в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда та квазіоптичного багаточастотного спектрометра в 1-му Фізичному Інституті Університету Штутгарта (Німеччина). Спектри ЕПР ербієвого алюмобората отримані на відбивному ЕПР-спектрометрі прямого підсилення у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України), а дослідження питомої теплоємності цієї сполуки були виконані на комплексі для дослідження фізичних властивостей матеріалів в широкому діапазоні температур та магнітних полів PPMS-9T в Інституті Фізики ПАН (Варшава, Польща).

2.1. Спектроскопія в далекому інфрачервоному діапазоні.

Експериментальні дослідження в далекій інфрачервоній (яка також має назву субміліметрової або терагерцової) області є складною задачею. Це пояснюється наступними причинами: 1) слабкою інтенсивністю

ширококутних теплових джерел випромінювання; 2) порівняно малою чутливістю приймачів; 3) значним рівнем короткохвильового випромінювання, що призводить до збільшення рівня розсіяного світла в приладі; 4) необхідністю вакуумування через значне поглинання довгохвильового ІЧ випромінювання атмосферою. Вимірювання спектрів в ДІЧ області є набагато більш складними в порівнянні з відповідними вимірами спектрів в ближньому ІЧ діапазоні через слабку інтенсивність джерел випромінювання. Оскільки чутливість при вимірюванні ДІЧ спектра прямо пропорційна спектральній щільності енергії світла, випромінювачі у ДІЧ-діапазоні повинні мати максимально високу температуру і високу випромінювальну здатність. Тому стандартним джерелом випромінювання в ДІЧ-спектроскопії є ртутна лампа високого тиску [126]. Для зменшення теплових шумів при реєстрації спектра детектори охолоджуються до температур рідкого гелію. Для виключення перешкод від короткохвильового випромінювання, інтенсивність якого на порядки вище інтенсивності довгохвильового, необхідно використовувати складну систему фільтрів.

2.1.1. Опис експериментальної установки ІКС-12 і методика вимірювання спектрів в довгохвильовому ІЧ діапазоні.

Експериментальна установка (рис. 2.1.) складається з трьох основних блоків. Блок освітлювача містить джерело випромінювання (1), а також систему дзеркал і фільтрів (2-4) для фокусування випромінювання на вхідну щілину монохроматора. Блок монохроматора включає дифракційні решітки-ешелети (8) з розміром заштрихованої області $100 \times 100 \text{ мм}^2$ з кутом блиску $\varphi = 12^\circ$, а також систему фільтрів на відбивання, поляризатор субміліметрового випромінювання і блок фільтрів на пропускання (11,12). Останній блок містить криостат зі зразком (16) і системою дзеркал для фокусування випромінювання на зразок (13-15,17). Також у цьому блоці знаходиться система дзеркал для фокусування

випромінювання, що пройшло через зразок на світловод, який з'єднує спектрометр з оптичним приймачем в гелієвому кріостаті (18).

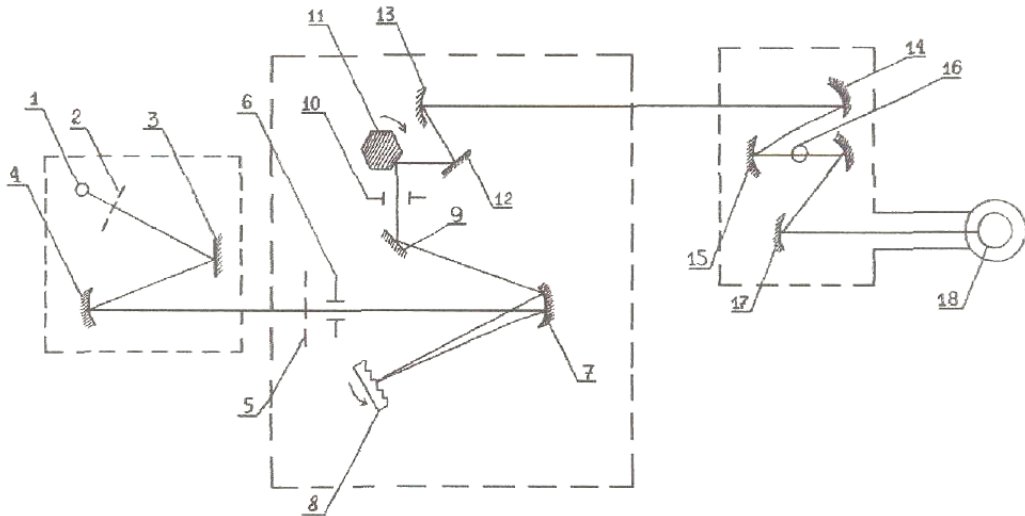


Рис.2.1. Оптична схема довгохвильового інфрачервоного спектрометра ІКС-12.

- | | | | |
|----|----------------------------|----------------|----------------------------|
| 1. | джерело ІЧ випромінювання | 9. | поворотне дзеркало |
| 2. | оптичний модулятор | 10. | вихідна спектральна щілина |
| 3. | фільтр ешелет | 11. | блок відбиваючих фільтрів |
| 4. | сферичне дзеркало | 12. | фільтр-ешелет |
| 5. | селективний модулятор | 13, 14, 15, 17 | – сферичні дзеркала |
| 6. | вхідна спектральна щілина | 16. | кріостат зі зразком |
| 7. | коліматорне дзеркало | 18. | кріостат з детектором |
| 8. | дифракційна решітка-ешелет | | |

Основні технічні характеристики довгохвильового інфрачервоного спектрометра ІКС-12:

спектральний діапазон 10 см^{-1} – 200 см^{-1} ;

відносний отвір 1:3,5;

ступінь поляризації випромінювання 95%;

точність калібрування 2%;

точність вимірювання пропускання 10%;

діапазон температур 2-300 К;

мінімальний розмір досліджуваних зразків $5 \times 5 \text{ мм}^2$.

Блок освітлювача складається з джерела довгохвильового ІЧ випромінювання – ртутної лампи високого тиску типу ПРК (1), яка розміщується в металевому кожусі, що охолоджується проточною водою. Поблизу ртутної лампи розташований синхронний двигун (2), на валу якого закріплено диск з вирізаними секторами для модуляції випромінювання. Далі випромінювання потрапляє на плоске дзеркало-фільтр, що являє собою дифракційну решітку-ешелет (3). Потім випромінювання сферичним дзеркалом (4) фокусується на вхідну спектральну щілину монохроматора (6). Монохроматор виконаний за автоколімаційною схемою. З вхідної щілини випромінювання потрапляє на коліматорне дзеркало (7) з фокусною відстанню $F = 50 \text{ см}$. Від коліматорного дзеркала паралельний пучок потрапляє на дифракційну решітку-ешелет (8). Відбитий пучок знову потрапляє на коліматорне дзеркало і потім від поворотного дзеркала (9) на вихідну щілину монохроматора (10). За вихідною щілиною монохроматора розташований диск з набором фільтрів пропускання, за якими розташований столик з набором фільтрів на відбивання (11). Потім випромінювання від фільтра ешелета за допомогою сферичного дзеркала виводиться в кріостат зі зразком. Далі випромінювання, що пройшло через зразок, за допомогою системи дзеркал подається на світловод, що з'єднує спектрометр і кріостат з приймачем випромінювання. Слід підкреслити, що оптична схема дозволяє вимірювати спектри пропускання та спектри відбиття від кристалічних зразків в поляризованому світлі. Всі три блоки поміщені в кожухи, які відкачуються форвакуумним насосом для усунення парів води. Калібрування спектрометра здійснювалося по вимірюванню обертальної структури в спектрі водяної пари, яка міститься в атмосфері, з точністю не гірше $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Для дослідження спектрів пропускання в широкому температурному інтервалі використовувалися кілька типів кріостатів. На рис. 2.2 зображений кріостат для дослідження спектрів пропускання при температурах 6-300 К.

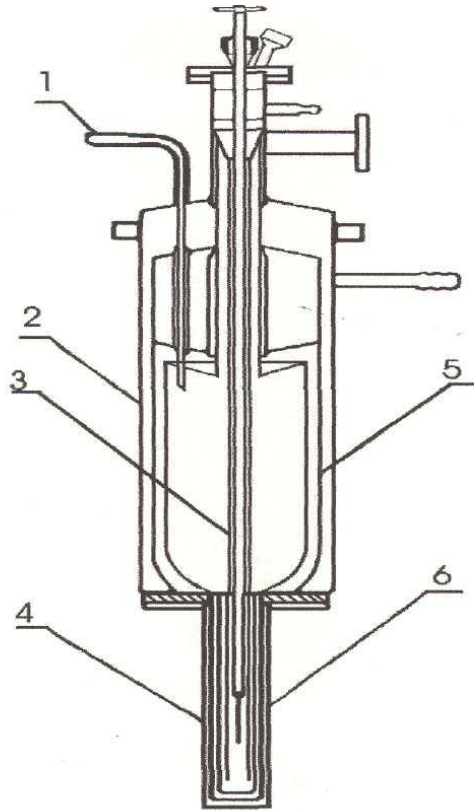


Рис.2.2. Оптичний кріостат для дослідження спектрів пропускання в субміліметровій області спектра:

1. трубка з подвійними стінками для заливки рідкого гелію
2. вакуумний кожух
3. трубка з газоподібним гелієм
4. вікно з поліетиленової плівки
5. ємність з рідким гелієм
6. зразок

Зразок знаходиться в газоподібному гелії. Температура зразка регулюється за допомогою ніхромового нагрівача. Вимірювання температур від 2 до 30 К здійснювалися напівпровідниковим термометром на основі GaAs, а в інтервалі від 30 до 300 К – мідь-константовою термопарою.

Коефіцієнти пропускання світла вікнами кріостатів, що використовувалися в експериментах, становили 0,3-0,35.

В установці використовувався фотоприймач на основі InSb, який не потребує вакуумування. Це виключає втрати випромінювання на вікнах вакуумної камери, а через його малу інерційність можна збільшити частоту модуляції), що також дає можливість застосовувати більш ефективно підсилення сигналу при кращому співвідношенні сигнал-шум. Через те, що опір використовуваних монокристалів InSb складав 60-70 Ом (розміри приймального елемента $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$), застосовувався узгоджувальний трансформатор з коефіцієнтом трансформації 100-200.

Далі сигнал подається на підсилювач В6-6, а потім на підсилювач В6-4 або В6-2 та на синхронний детектор СД-1. Опорний сигнал надходив від фоторезистора типу ФСК, розміщеного поблизу модулятора світлового пучка. Сигнал з синхронного детектора надходив на самописець. Запис спектра здійснювалася в часовій розгортці, при цьому постійні часу вибиралися в інтервалі 0,1-30 с залежно від швидкості розгортки.

2.1.2. Інфрачервоний Фур'є спектрометр Bruker IFS 113V у поєднанні з бітеровським магнітом в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди).

Інфрачервоний Фур'є-спектрометр Bruker IFS 113V складається з інтерферометра Майкельсона, джерела випромінювання, детектора та інших оптичних елементів (світлодільника, дзеркал та ін.). Обробка отриманих даних проводиться на комп'ютері. Основні компоненти ІЧ-спектрометра схематично показані на рис. 2.3.

У Bruker IFS 113V інтерферометр Майкельсона відрізняється від класичного. Це так званий інтерферометр типу Гензеля, призначений для вимірювань в далекому і середньому інфрачервоному діапазоні. ІЧ-

випромінювання глобару S_1 або ртутної лампи S_2 фокусується в площині світлодільника СД. Обидва промені (відбитий та тій, що пройшов) направляються двома увігнутими дзеркалами на двостороннє пласкопаралельне дзеркало ММ. Далі промені повертаються тим самим шляхом до світлодільника, де відбувається їх інтерференція, і частина їх відбивається у відділення для зразків ІІІ. Промінь, що виходить з відділення ІІ інтерферометра, може по черзі направлятися в один з двох вимірювальних каналів за допомогою поворотного дзеркала МП і фокусуватися в відповідних точках відділення ІІІ, в яких можна розташовувати тримач зі зразком і такий же тримач без зразка, відповідно.

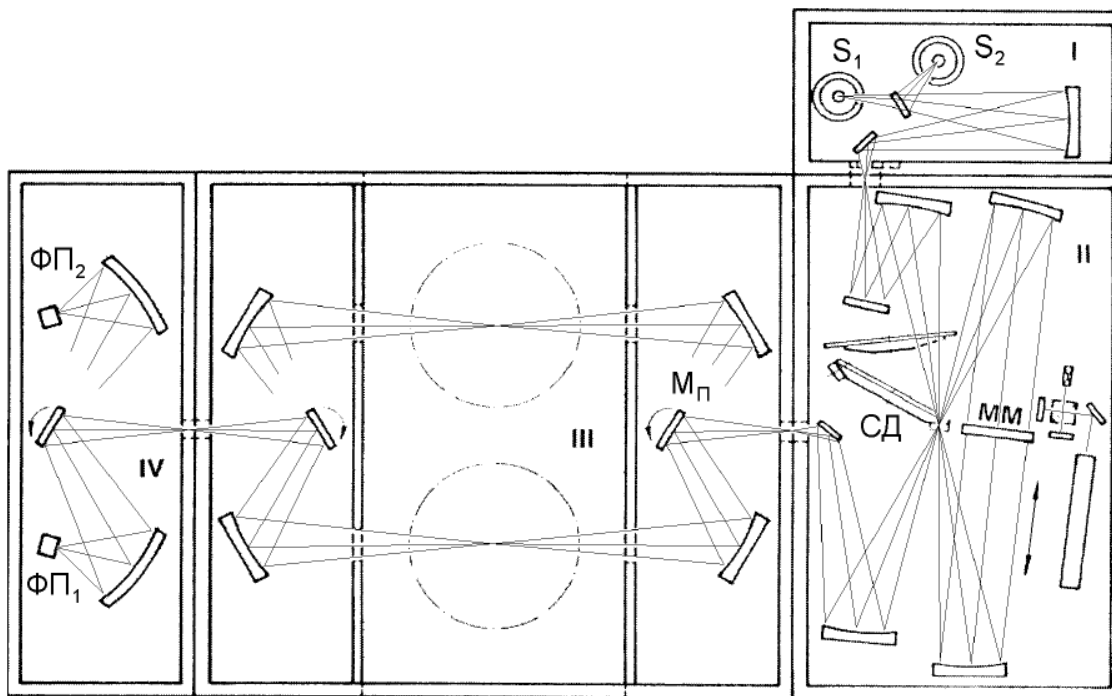


Рис. 2.3. Фур'є-спектрометр IFS 113V фірми Bruker: принципова оптична схема.

Після цього промінь фокусується на фотоприймач $\Phi\Pi_1$ або $\Phi\Pi_2$, в залежності від вибору робочого діапазону частот. Праворуч від дзеркала ММ на малюнку схематично зображено лазерний канал Фур'є-спектрометра. Випромінювання, що виходить від джерела, проходить через зразок на інтерферометрі і потрапляє в детектор. Після підсилення, в процесі якого фільтрами видаляються високочастотні компоненти, сигнал

поступає на аналого-цифровий перетворювач і далі на комп'ютер де відбувається перетворення Фур'є. Діапазон частот інфрачервоного випромінювання в експериментах був від 10 до 700 см^{-1} .

Прилад працює наступним чином. Інтерферометр Майкельсона складається з двох взаємно перпендикулярних плоских дзеркал, одне з яких може переміщуватися уздовж осі, перпендикулярної до його площині. Світлодільник ділить навпіл площину цих двох дзеркал. Колімований пучок монохроматичного випромінювання від джерела з довжиною хвилі λ частково відбивається від нерухомого дзеркала і частково передається на рухоме дзеркало. У разі ідеального світлодільника, 50% падаючого випромінювання відбивається, а 50% проходить. Два променя, відбиті від цих дзеркал, потім повертаються назад в світлодільник, де відбувається їх рекомбінація та інтерференція, далі увесь процес повторюється. В ідеальному випадку 50% інтенсивності світла, відбитого від нерухомого дзеркала, проходить через світлодільник, а 50% відбивається назад в напрямку джерела. Промінь, що виходить з інтерферометра під кутом 90° до вхідного променя, називається таким, що пройшов. Рухоме дзеркало створює різницю оптичних шляхів x між двома плечима інтерферометра, при цьому змінюється також інтенсивність світла, що реєструється детектором. Коли $x = (n + 1/2) \lambda$, де n – номер інтерференційного максимуму, два променя знаходяться в протифазі і, як наслідок, інтенсивність випромінювання, що вийшло з інтерферометра Майкельсона, мінімальна (в ідеальному випадку дорівнює нулю). А у випадку, коли різниця шляхів $x = n\lambda$ – інтенсивність світла максимальна [127,128]. При переміщенні дзеркала з постійною швидкістю на детекторі буде спостерігатися електричний сигнал синусоїдальної форми. Період синусоїди залежить від довжини хвилі джерела, а амплітуда від його інтенсивності. Якщо на вході джерело випромінювання некогерентне, то кожна довжина хвилі в спектрі буде давати свою синусоїду. Модульований

промінь світла, що створюється спектрометром, проходить через зразок і потрапляє на детектор. Інтенсивність світла після модуляції на інтерферометрі Майкельсона $I(\nu, x)$ є функцією частоти ν і різниці оптичного шляху x , яка задовольняє умові $I(\nu, x) = I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu x))$. Результуюча інтенсивність дорівнює

$$I(x) = \int_0^{\infty} I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu x)) d\nu \quad (2.1)$$

Перший член в правій частині не залежить від x , а другий член є результатом інтерференції. Якщо провести зворотне перетворення Фур'є вихідного сигналу, отримуємо спектр вхідного електричного сигналу $I(\nu)$, який також є спектром випромінювання джерела (тобто інтенсивність випромінювання джерела на різних довжинах хвиль).

У даній роботі виміри відносного пропускання зразків в ДІЧ області при низьких температурах в магнітному полі здійснювалися на установці, що складається з інфрачервоного Фур'є-спектрометра Bruker IFS 113V у поєднанні з бітеровським магнітом з індукцією до 33 Тл [129]. Принципова схема експериментальної установки показана на рис. 2.4.

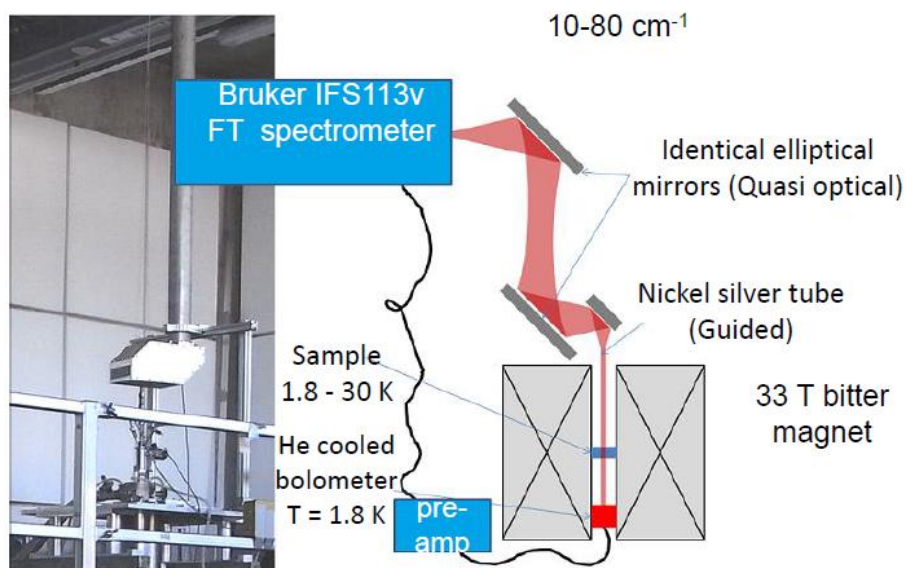


Рис. 2.4. Схема експериментальної установки в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди) [129].

2.2. Електронний парамагнітний резонанс.

В даний час ЕПР-спектроскопія є добре апробованим і експериментальним методом дослідження, що має широке застосування.

Можна відзначити наступні переваги ЕПР спектроскопії:

(а) Висока чутливість (невеликі концентрації парамагнітних речовин достатні для отримання сигналу ЕПР).

(б) Отримання докладної і дуже точної інформації про властивості парамагнітного іона і його найближчого оточення.

(в) Параметри спінового гамільтоніана можуть бути визначені з високою точністю.

(г) Дає оцінку спін-спінової взаємодії між парамагнітними іонами.

(д) Дає оцінку часу спін-граткових релаксацій.

Експерименти з ЕПР проводяться або шляхом зміни частоти мікрохвильового випромінювання, що падає на зразок, при збереженні магнітного поля постійним, або шляхом зміни поля при постійній частоті. На практиці зазвичай використовується другий варіант.

Частоту і напруженість магнітного поля необхідно визначати з високою точністю. При вимірах використовувався еталонний зразок з добре відомим g -фактором – 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразіл (ДФПГ). Ця речовина має дуже вузьку лінію поглинання ($1,5-4,7 \times 10^{-4}$ Тл) і високоізотропний g -фактор 2,0036. Положення ЕПР сигналу ДФПГ на частоті 200 ГГц складає 7,132 Тл.

Існують різні схеми проведення резонансних вимірювань. У даній роботі резонансні дослідження кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ проводилися на спектрометрі прохідного типу, а $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ досліджувався на спектрометрі відбивного типу з резонатором.

2.2.1. ЕПР спектрометр прохідного типу в Лабораторії Сильних магнітних полів Гельмгольцевського Центру Дрезден-Розендорф (Дрезден, Німеччина).

ЕПР спектрометр складається з чотирьох основних частин: джерела випромінювання, магніту, детектора і камери зі зразком [130,131]. Блок-схема спектрометра прохідного типу показана на рис. 2.5.

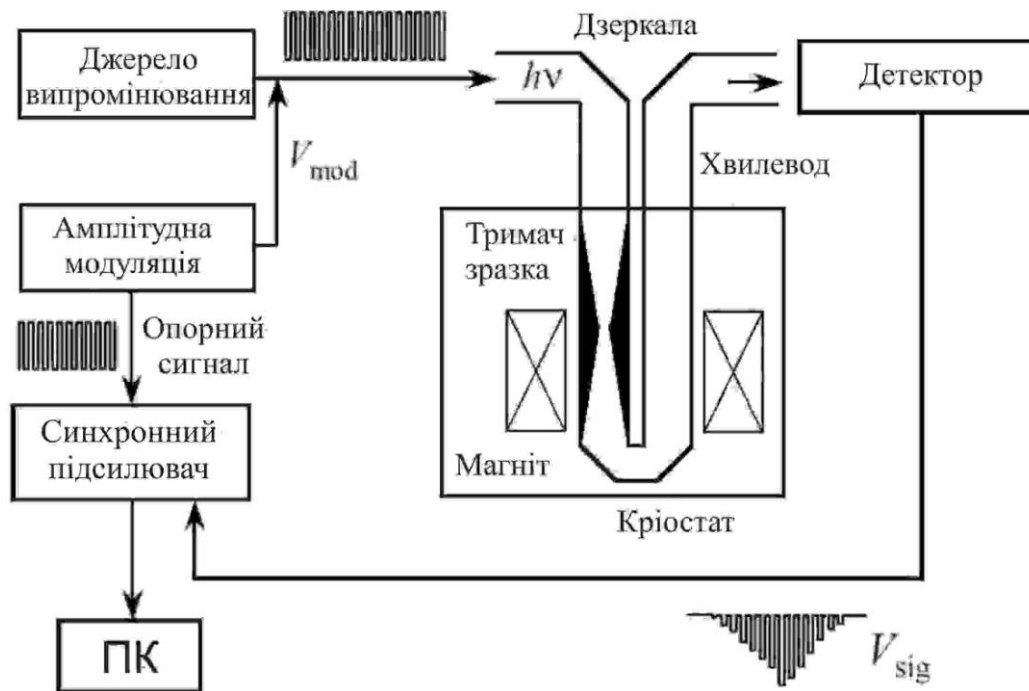


Рис. 2.5. Схематичне зображення ЕПР спектрометра прохідного типу [131].

У якості джерел випромінювання використовувалися мікрохвильові генератори виробництва Virginia Diodes Inc., що мають ряд фіксованих частот і забезпечують добру монохроматичність, стабільність частоти та потужність.

Магнітне поле індукцією до 16 Тл створювалося надпровідним соленоїдом, геометричні розміри якого забезпечують високу однорідність магнітного поля у місті розташування зразка. Для досягнення надпровідного стану соленоїд охолоджувався рідким гелієм. Швидкість зміни магнітного поля становить 0,7 Тл/хв в інтервалі полів (0-7 Тл) та 0,5 Тл/хв в інтервалі (7-16 Тл). В середині соленоїду розташовувалася камера зі зразком. В якості детектора для реєстрації НВЧ випромінювання

використовувався болометр на основі InSb виробництва QMC Instrument Ltd. Детектори такого типу мають високу чутливість (~ 4 кВ/Вт при $\nu = 33$ ГГц) і високу швидкість реакції (~ 1 мкс). Для коректної роботи детектор мав охолоджуватися рідким гелієм ($T = 4,2$ К).

Спектрометр дозволяє проводити експерименти в діапазоні температур від 1,5 до 300 К. Запис спектру поглинання/пропускання відбувався при фіксованій частоті НВЧ сигналу з розгорткою по магнітному полю. Для збільшення чутливості використовувалася модуляційна методика вимірів. Застосовувалося два види модуляції сигналу. Модуляція магнітного поля дає краще співвідношення сигнал/шум для більш вузьких ліній, модуляція потужності випромінювання з використанням переривача (оптична модуляція) дозволяє безпосередньо вимірювати поглинання або пропускання і забезпечує кращу чутливість для більш широких резонансних ліній. Для детектування сигналу використовується синхронний фазовий детектор. Зразок розташований всередині хвилеводу. Камера має форму, яка сприяє фокусуванню випромінювання на зразок. Спектрометр працює в геометрії Фарадея або Фойгта (вектор поширення випромінювання паралельний або перпендикулярний до зовнішнього магнітного поля відповідно). Експеримент проводився в геометрії Фойгта з магнітним полем, спрямованим вздовж осі c кристала.

2.2.2. ЕПР спектрометр на основі лазера на вільних електронах FLARE в Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди).

Лазер на вільних електронах (ЛІВЕ) Laser for Advanced spectroscopy and high Resolution Experiments (FLARE) служить джерелом випромінювання для ЕПР спектроскопії [132-134] в сильних магнітних

полях. Такі поля збуджують поляризацію спінів, і підвищують як чутливість, так і роздільну здатність спектрометра. Крім того, в експериментах зі спіновим відлунням інтенсивний імпульс терагерцового випромінювання, що генерується ЛВЕ, може викликати поворот спіну на 90° за кілька наносекунд, що на порядок швидше, ніж при використанні низькочастотних твердотільних джерел [135]. Це дозволяє реєструвати слабкі сигнали від зразків з малою концентрацією парамагнітних центрів, що досить часто зустрічається при дослідженні біологічних систем. Але такі експерименти вимагають потужного вузькосмугового ТГц-імпульсу.

Установка FLARE, представлена на рис. 2.6., генерує випромінювання в діапазоні частот $6\text{--}100\text{ см}^{-1}$.

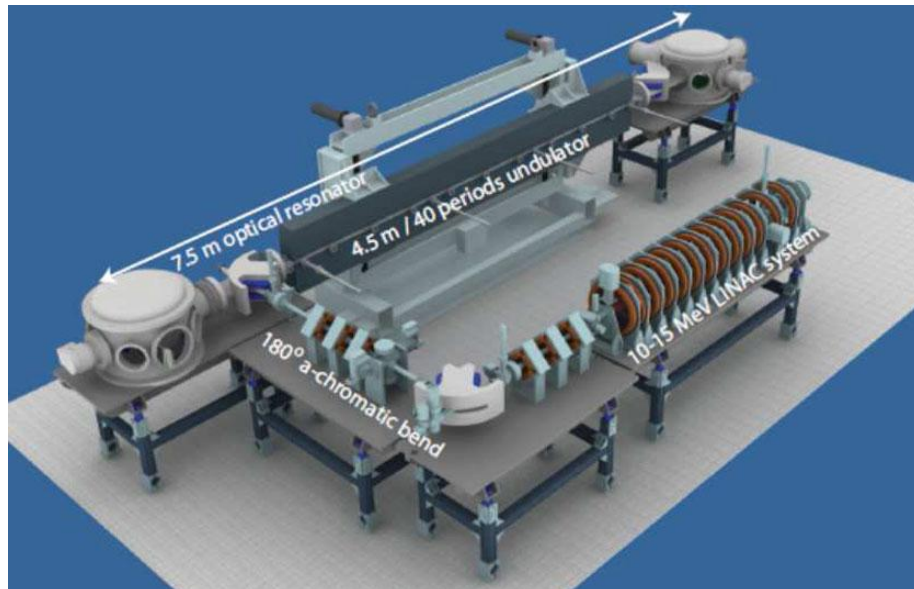


Рис. 2.6. Схематичний вигляд лазера на вільних електронах FLARE [136].

Принцип роботи ЛВЕ наступний. Лінійний прискорювач утворює послідовності електронних пучків довжиною 10 мкс, які слідує з частотою 10 Гц. Кожна послідовність містить десятки тисяч пучків тривалістю 3 пс, що генеруються з частотою близько 3 ГГц. Резонатор FLARE складається з паралельно-пластинчастого хвилеводу, обмеженого двома циліндричними алюмінієвими дзеркалами із золотим покриттям. Хвилевід складається з двох полірованих металевих пластин, що розташовані перпендикулярно магнітному полю в ондуляторі і

простягаються по всій довжині резонатора. Довжину резонатора можна змінювати переміщуючи дзеркало у верхній його частині.

Енергія, яка накопичується у резонаторі, виводиться через вертикальну прямокутну щілину в нижньому дзеркалі. Планарний ондулятор довжиною 4,4 м розташований в центрі резонатора ЛВЕ. Геометрія ЛВЕ FLARE схематично показана на рис. 2.7, а його технічні параметри [136-139] наведені в таблиці 2.1.

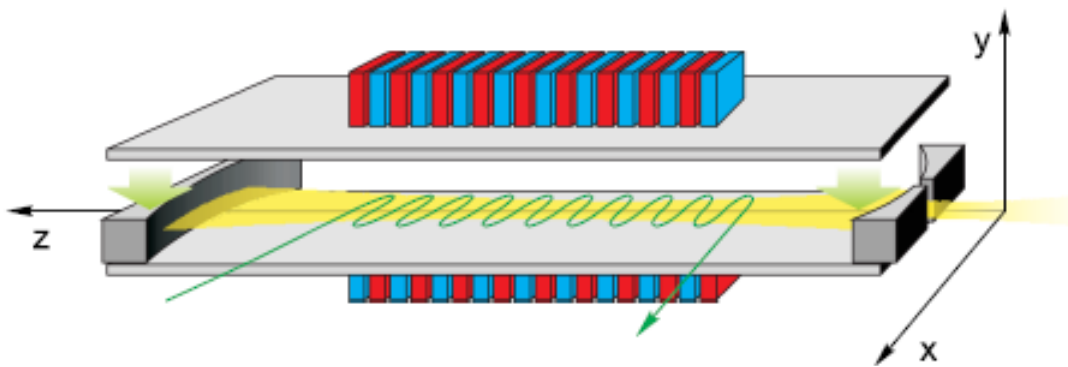


Рис. 2.7. Функціональна схема терагерцового лазера на вільних електронах FLARE з паралельним пластинчастим хвилеводом і циліндричними дзеркалами [138].

Через велику довжину хвилі випромінювання FLARE в оптичний резонатор вбудований хвилевід, щоб уникнути надмірних дифракційних втрат в ондуляторі. В діапазоні настройки від 0,3 до 3 ТГц FLARE створює інтенсивні вузькосмугові лінії, але демонструє спектральні зазори. Причина виникнення цих спектральних зазорів поки неясна. Однак в поєднанні з перебудовуваним магнітним полем робота з фіксованою частотою, в доступному в даний час вигляді, забезпечує унікальні експериментальні можливості для спектроскопічних досліджень.

Часова структура ТГц випромінювання визначається радіочастотним лінійним прискорювачем і має дві часові шкали: довгий оптичний імпульс (або макроімпульс) з тривалістю 4-8 мкс і частотою повторення до 10 Гц, який складається з послідовності коротких (~20-200 пс) терагерцових імпульсів (або мікроімпульсів) з частотою повторення 3 ГГц. Час

проходження сигналу резонатора довжиною 7,5 м становить 50 нс, що означає, що є 150 незалежних мікроімпульсів, що циркулюють в резонаторі. Типова середня потужність FLARE відповідає дуже високій піковій потужності протягом одного мікроімпульсу: середня потужність 100 мВт відповідає пікової потужності мікроімпульсу $\sim 3\text{-}30$ кВт. Така висока пікова потужність особливо актуальна для систем з часом релаксації менше 1 нс.

Таблиця 2.1. Параметри терагерцового ЛВЕ FLARE [138].

Частота генерування f_r	2,997 924 GHz (~ 3 GHz)
Тривалість електронного пучка	3 пс
Заряд пучка електронів	200 пКл
Період ондулятора	110 мм
Число періодів ондулятора	40
Довжина оптичної резонатора L_0	7,5 м
Діаметр дзеркал R_x	4,81 м
Ширина хвилеводу b	10 мм
Відносна магнітна проникність	1,008
Провідність	1,33 МСм/м

За допомогою параболічних дзеркал ТГц випромінювання може бути сфокусовано у пляму з майже гавсівським розподілом інтенсивності, в результаті чого напруженість електричного поля становить 7-70 кВ/см, а індукція магнітного поля 2-20 мТл при середній потужності 100 мВт відповідно. Ці високі значення відкривають перспективи для ТГц-нелінійної спектроскопії, тобто для імпульсного електронного парамагнітного резонансу, забезпечуючи поворот спіна на 90° протягом кількох наносекунд.

Спектр FLARE вимірюють шляхом нелінійного змішування терагерцових макроімпульсів і ближнього інфрачервоного лазерного випромінювання всередині нелінійного кристала ZnTe [138]. Від 2 до 5%

потужності перетворюється в бічні смуги основної лінії. Ці бічні смуги розрізняються за допомогою ґраткового спектрометра з фокусною відстанню 1,5 м з можливістю розширення до двухпрохідній конфігурації. Терагерцові бічні піки дуже близькі до головного ближнього інфрачервоного лазерного піку, і важливо ефективно гасити основну лінію за допомогою комбінації компонентів оптичної поляризації. В однопрохідній установці межа виявлення складає близько 1 мВт середньої ТГц потужності для доданої потужності ~400 мВт випромінювання 780 нм, що подається безперервно випромінюючим волоконним лазером. Ця установка може бути використана під час експериментів і дозволяє швидко виявляти кожен макроімпульсний спектр з абсолютною точністю ± 1 ГГц. При використанні двопрохідного спектрометра потрібна вища терагерцова потужність і досягається спектральне розрізнення 1,5 ГГц, якого достатньо для вимірювання тонкої структури випромінювання FLARE.

Для проведення експериментів ЕПР FLARE використовувався разом із бітеровським магнітом з індукцією до 33 Тл [140] (рис. 2.8). Установка дозволяє проводити дослідження ЕПР поглинання в терагерцовому діапазоні частот з розгорткою по магнітному полю. Схема вимірювання ЕПР була прохідного типу, тобто не мала резонатора, що дозволяло проводити експерименти в широкому діапазоні частот. Випромінювання у терагерцовому діапазоні поширювалося від вихідної щілини резонатора ЛВЕ до вершини бітеровського магніту через вакуумований хвилевід довжиною 90 м з 41 позолоченим дзеркалом з апертурою 250 мм. Загальні втрати від діагностичної станції (яка знаходиться на кінці вхідного хвилеводу) до виходу над магнітом становили близько 40%.

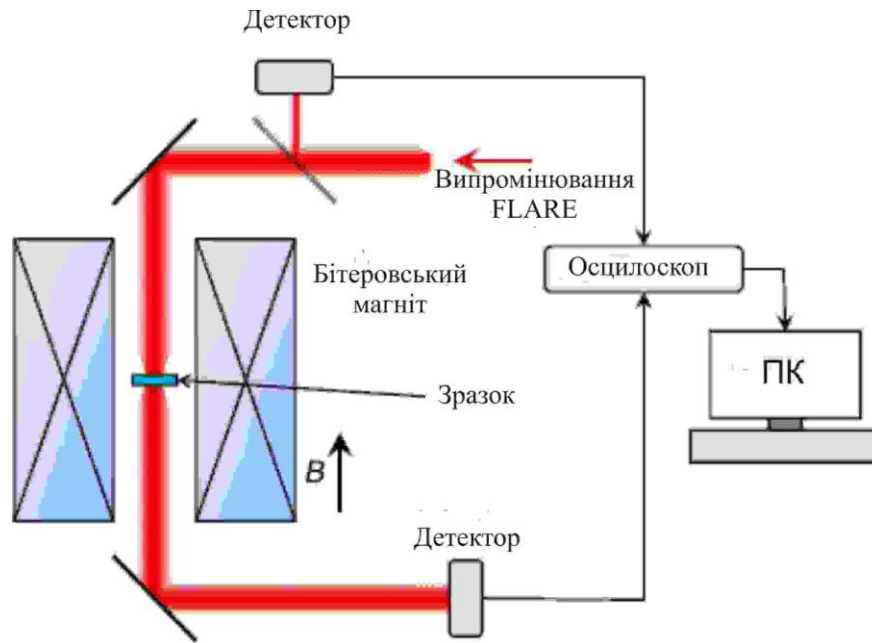


Рис. 2.8. Схема терегерцевого спектрометра на основі лазера на вільних електронах FLARE [140].

Усередині зонда одиночний циліндричний хвилевід з внутрішнім діаметром 13 мм та конусом у якості коліматора направляє випромінювання до зразка з типовою втратою енергії близько 50%. Після проходження зразка пучок спрямовується другим перевернутим конусом в такий самий хвилевід. Збірка розташовується у трубці, яка заповнена газоподібним гелієм (для охолодження зразка), і закривається знизу поліпропіленовим вікном. Саму трубку розміщують в кріостаті з холодними кварцовими і теплими поліпропіленовими вікнами. Після проходження кріостату випромінювання спрямовується через латунну трубку до болометру InSb з гелієвим охолодженням, відстань до якого складає більше 3 м. ЕПР спектрометр укомплектований підсилювачем (сигналу), регулятором температури і системою збору даних. Опорний сигнал для врахування флуктуацій інтенсивності випромінювання від FLARE контролювався піроелектричні детектором і використовувався для нормалізації переданої інтенсивності. Для вимірювання обох сигналів від детекторів використовувався цифровий алгоритм усереднення.

2.2.3. Установа для досліджень в терагерцевому діапазоні частот на основі інтерферометра Маха-Цендера в 1-му Фізичному Інституті Університету Штутгарта (Німеччина).

Вимірювання були виконані на спектрометрі, головною частиною якого був субміліметровий інтерферометр Маха-Цендера. Аналогічна установа описана в [141]. Вимірювання можуть проводитися в діапазоні частот $1-40 \text{ см}^{-1}$ (30-1200 ГГц, що відповідає діапазону енергій 0,1-5 МеВ або довжинам хвиль 0,25-10 мм) при температурах $T = 2-300 \text{ К}$, в зовнішніх магнітних полях до 8 Тл (надпровідний магніт з розділеною котушкою Oxford Spectromag 4000). Спектрометр працює в конфігурації пропускання або відбиття. На додаток до вимірювань з розгорткою по полю можна проводити експерименти з розгорткою по частоті та зсувом фаз (рис.2.9).

У якості джерела електромагнітного випромінювання використовуються лампи зворотної хвилі (ЛЗХ), які генерують монохроматичне поляризоване випромінювання. Весь діапазон від 1 до 40 см^{-1} перекривається дванадцятьма різними ЛЗХ. Частота може бути налаштована шляхом зміни напруги і точно виміряна за допомогою квазіоптичних перестроюваних резонаторів Фабрі-Перо. ЛЗХ мали регульовані джерела живлення з напругою до 5,5 кВ, рівень шуму, вібрації та короткочасні відхилення напруги яких не перевищує 10-15 мВ, при цьому стабільність вихідної частоти становить $\Delta\nu/\nu \sim 10^{-5}-10^{-6}$.

Випромінювання, що генерується ЛЗХ, збирається в паралельний пучок за допомогою тefлонової або поліетиленової лінзи, який передавався через негабаритні труби і майларові оптичні вікна. У якості поляризаторів, аналізаторів, напівпрозорих дзеркал та світлодільника використовуються плоскі дротяні сітки, виготовлені з тонких вольфрамових дротів, розташованих на відстані, набагато меншої ніж довжина хвилі

випромінювання. Випромінювання фокусується на зразку тefлоновою або поліетиленовою лінзами і потім реєструється детектором.

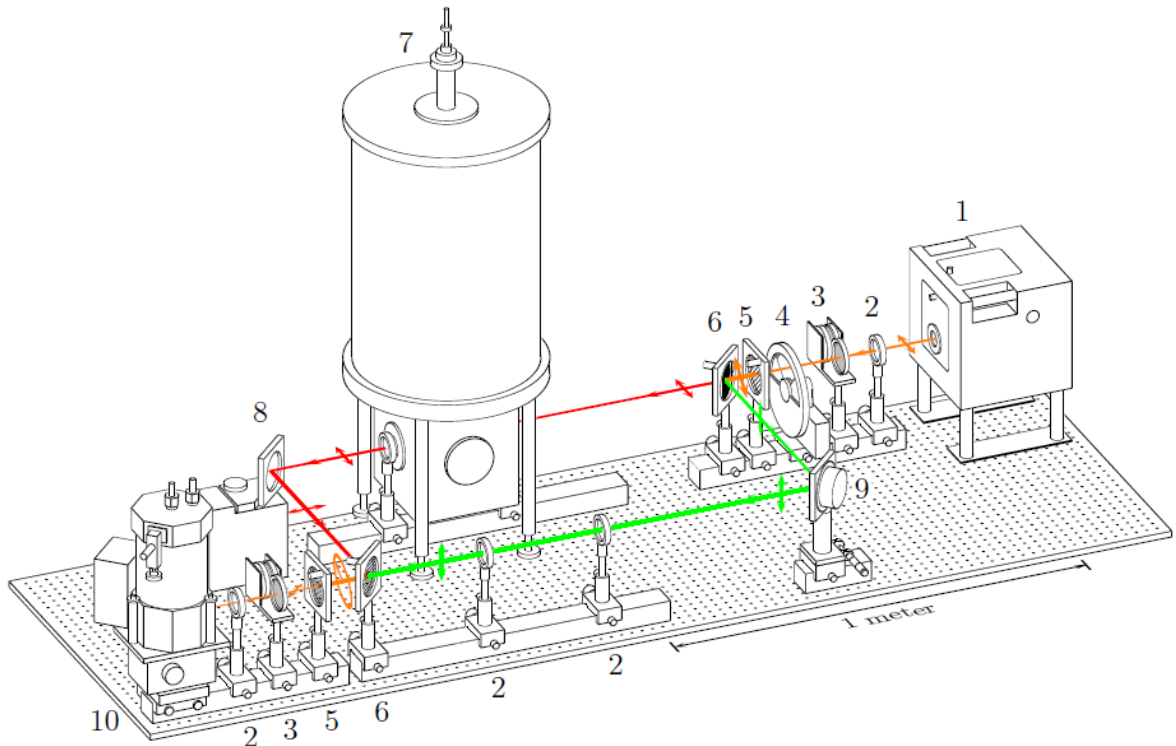


Рис. 2.9. Схема спектрометра для вимірювань в терагерцевому діапазоні [141]. Основний промінь, який проходить через зразок показано червоною лінією, а опорний промінь — зеленою лінією. Короткі стрілки показують поляризацію випромінювання. 1 – лампа зворотної хвилі (ЛЗХ), 2 – лінзи, 3 – атенюатори, 4 – переривник, 5 – поляризатори з дротяною сіткою, 6 – розщеплювачі пучка з сіткою, 7 – криостат з магнітом, 8 – рухоме дзеркало, 9 – дзеркало, що коливається (фазовий модулятор), 10 – болометр.

У системі реєстрації використовується принцип синхронного детектування. Сам блок реєстрації містить в собі детектор випромінювання (комірка Голя або болометр з гелієвим охолодженням) а також електронну частину, яка відповідає за аналого-цифрове перетворення, зберігання та видалення даних. Динамічний діапазон системи реєстрації становить близько 10^4 , що разом з динамічним діапазоном квазіоптичного блоку атенюатора забезпечує повний динамічний діапазон спектрометра 10^6 - 10^7 .

Експерименти проводилися в конфігурації пропускання, магнітне поле було спрямоване перпендикулярно напрямку поширення хвилі

випромінювання (геометрія Фойгта). У цій конфігурації плече інтерферометра з опорним променем (зелена лінія на рис.2.9) перекривалося, а детектор 10 встановлювався замість рухомого дзеркала 8 (рис.2.10).

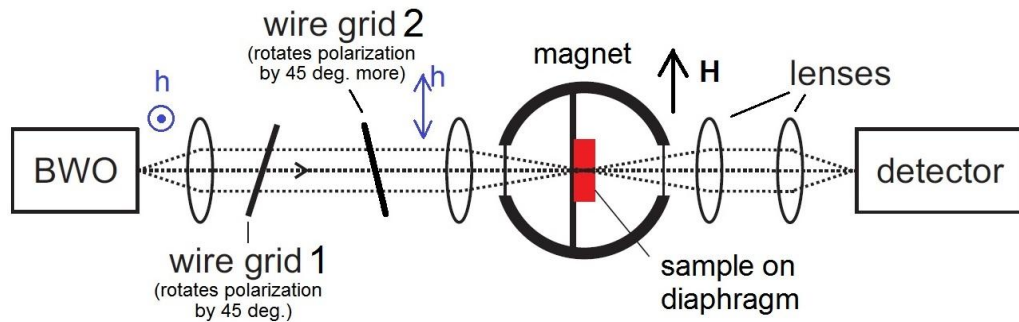


Рис. 2.10. Схема експерименту при дослідженні зразків у спектрометрі в терагерцовому діапазоні.

2.2.4. ЕПР-спектрометр в НВЧ діапазоні частот у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України (Харків).

Для дослідження резонансних властивостей ербієвого алюмобората в СВЧ діапазоні застосовувався ЕПР-спектрометр прямого підсилення відбивного типу. Виміри проводилися в діапазоні частот 25-120 ГГц. Зразок розміщувався у резонаторі з високою добротністю, що переналаштовується. Резонатор був виготовлений з нейзильберу з подальшим посрібленням. У якості системи розв'язки використовувався подвійний Т-міст. Переналаштування резонатора по частоті здійснювалася рухомим поршнем з повідом, що розташовувався ззовні криостату. До верхньої частини резонатора був під'єднаний хвилевід за допомогою фланців, через які проходили тяги для переналаштування резонатора по частоті, а також для обертання зразка.

На рис. 2.11 зображена блок-схема спектрометра. Випромінювання з НВЧ генератора (1) через атенюатор (3), фазообертач (4) і хвилеводний тракт подається в резонатор (12), в якому знаходиться досліджуваний зразок. Відбите від поршня резонатора НВЧ випромінювання через отвір зв'язку і

далі через циркулятор потрапляє на детекторну голівку (5). Продетектірований сигнал подається на підсилювач (7) і далі на двохкоординатний самописець. На другий вхід самописця від датчика Холла подається сигнал, пропорційний величині напруженості зовнішнього магнітного поля. Магнітне поле створювалося надпровідним соленоїдом (11) і змінювалося в межах від нуля до 7,6 Тл.

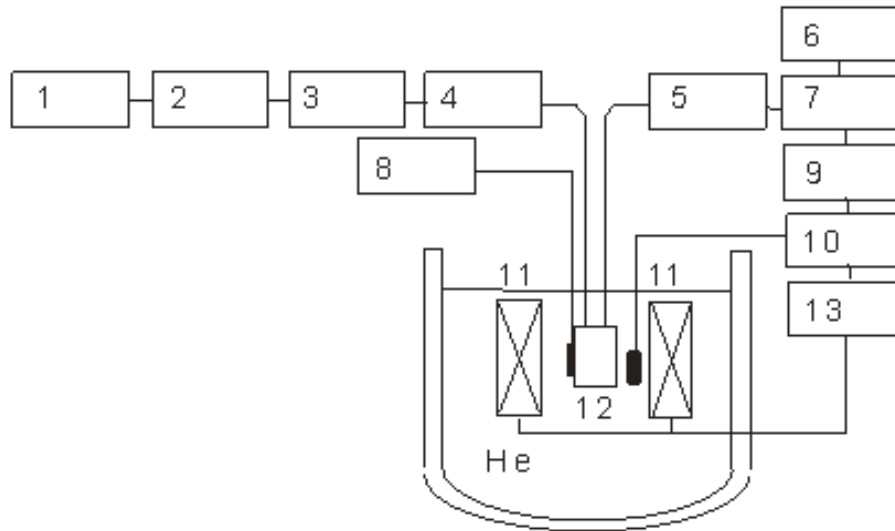


Рис.2.11. Блок-схема ЕПР спектрометра:

- | | |
|--|--|
| 1. НВЧ-генератор | 9. блок вимірювання напруженості магнітного поля |
| 2. вимірювач довжини хвилі | 10. блок живлення датчика Холла |
| 3. атенюатор | 11. надпровідний соленоїд |
| 4. фазообертач | 12. резонатор |
| 5. детектор | 13. блок живлення надпровідного соленоїда. |
| 6. двокоординатний самопис | |
| 7. підсилювач | |
| 8. блок вимірювання температури зразка | |

В ЕПР-спектрометрі використовувалися генератори на основі діодів Гана, потужність випромінювання яких становила 10 мВт. В якості еталонного зразка використовувався ДФПГ.

2.3. Виміри питомої теплоємності.

Вивчення теплових властивостей дозволяє отримувати цінну інформацію про фізику кристалів і фазових переходах, що в них відбуваються. При виконанні даної роботи питома теплоємність вимірювалася за допомогою комерційної установки PPMS-9T фірми «Quantum Design» в Інституті фізики ПАН у Варшаві. Устаткування дозволяє вимірювати температурну залежність теплоємності при постійному тиску $C_p(T)$ на зразках малих розмірів в температурному діапазоні 0,05–400 К в магнітних полях до 9 Т [142] з похибкою вимірів яка не перевищує 3%.

Установка складається з наступних основних компонентів: посудини Дьюара загальним обсягом близько 100 літрів для заливки рідкого гелію, яка у свою чергу охолоджується рідким азотом; вставки, на які монтується камера зі зразком та власне, камери в яких розміщується зразок; надпровідного магніту для створення магнітного поля, турбомолекулярного насоса для створення високого вакууму вимірювальної зоні, блоку керування, блоку контролю температури, що має можливість безперервної розгортки по температурі і комп'ютера. На комп'ютер встановлено програмне забезпечення, що дозволяє повністю автоматизувати процес вимірювань. Також є додатковий блок для досягнення наднизьких температур – система із ^3He . Будова системи PPMS показано на рис. 2.12.

Параметри системи:

Робочій інтервал магнітних полів -9 Тл – +9 Тл.

Напрямок магнітного поля – вертикальний.

Однорідність магнітного поля – 0,01% в циліндричній зоні довжиною 5,5 см і діаметром 1 см.

Роздільна здатність по полю – 0,02 мТл в полях до 1 Тл і 0,2 мТл в полях до 9 Тл.

Стабільність поля – 1 ppm/год.

Робочий інтервал температури – 1,9–400 К.

Похибка вимірювання температури – не більше 1%.

Точність підтримки заданої температури – 0,2% при температурах менше 10 К, 0,02% при температурах понад 10 К.

Кількість термометрів в камері зразка – 3 шт.

Швидкість розгортки по температурі – 0.01–6 К/хв.

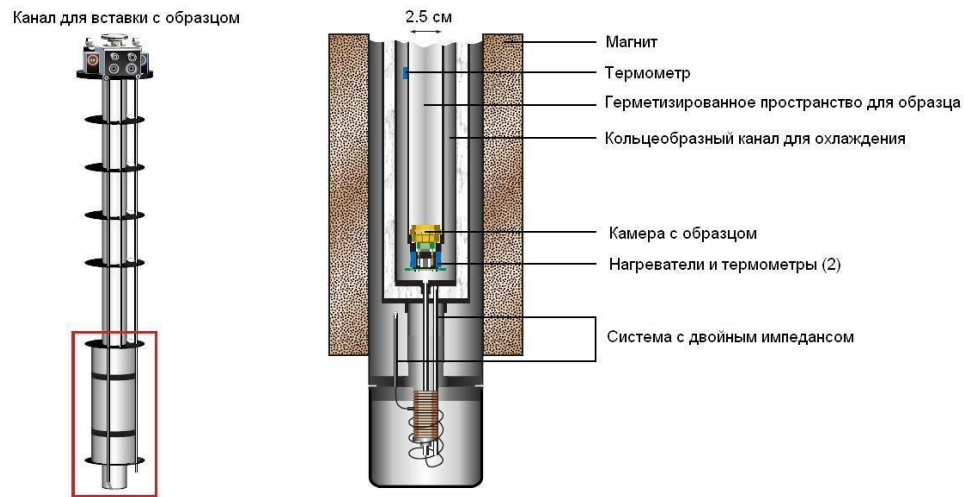


Рис. 2.12. Будова системи PPMS. Зліва показаний канал всередині посудини Дьюара для вставки зі зразком, праворуч – його збільшене зображення [142].

2.4. Досліджувані зразки.

Монокристали $KY(MoO_4)_2$, $KDy(MoO_4)_2$, $KEr(MoO_4)_2$, $KTm(MoO_4)_2$ та $KYb(MoO_4)_2$ були вирощені у ФТІНТ НАНУ з розчину в розплаві методом повільного охолодження. Процес кристалізації проходив в масивному платиновому тиглі, в електричній печі при $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$, де температура підтримувалася системою термостабілізації з високою точністю і змінювалася програмно за допомогою електронної системи керування ДРТ-2. Монокристали виростили на поверхні розчину і після охолодження легко відшарувалися від решти розплаву. Отримані зразки мали пластинчастий

вигляд з характерними розмірами $30 \times 20 \times 0,5 \text{ мм}^3$ і легко розшаровувалися уздовж площини спайності.

Монокристал $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ був виготовлений методом розчин-расплавної кристалізації в Інституті Фізики ім. Л.В. Киренського, Сибірського відділення РАН в Красноярську на зародку [143]. Визначення напрямку кристалографічних осей була проведена рентгенографічним методом. Зразок мав вигляд пластини площею $2 \times 3 \text{ мм}^2$ і товщиною 0,2 мм. Тригональна вісь кристала була перпендикулярна площині пластини і співпадала з кристалографічною віссю c .

РОЗДІЛ 3

**НИЗЬКОЧАСТОТНА ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ
ПОДВІЙНИХ ЛУЖНО-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МОЛІБДАТІВ
 $AR(MoO_4)_2$ ($A=Cs, K, R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$).**

Терагерцова область електромагнітного спектра знаходиться в межах частот від 10^{11} до 10^{13} Гц. Дослідження в цьому діапазоні переживають бурхливий розвиток в зв'язку з численними можливими застосуваннями [144]. Терагерцова спектроскопія є високоінформативним методом дистанційної діагностики при вирішенні широкого класу наукових і прикладних задач [145-149]. Переваги терагерцової спектроскопії полягають в прозорості багатьох середовищ в даному діапазоні і наявності характерних власних частот лікарських, вибухових, біологічних речовин.

Деякі фононні моди в подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах потрапляють в терагерцову область спектру [56-58]. Це моди, пов'язані з коливаннями шарів лужних іонів і шарових пакетів $[R(MoO_4)_2]$, а також з обертаннями тетраедрів MoO_4 . Також в цю область потрапляють низькоенергетичні електронні збудження рідкісноземельних іонів. Однакова симетрія і близькі енергії електронних і коливальних збуджень уможливають взаємодію між ними [51], проявом чого можуть служити, наприклад, фазові переходи типу кооперативного ефекту Яна-Теллера. Процеси електрон-фононної взаємодії в рідкісноземельних сполуках спостерігалися неодноразово, в тому числі в низьковимірних кристалах [150-152]. Тому при вивченні магнітних властивостей калієвої серії подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) необхідно знати частоти низькоенергетичних фононів, щоб розділяти електронні і фононні збудження.

У подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах $AR(MoO_4)_2$ ($A = Cs, K, R = Y, Tb-Lu$) низькочастотні акустичні і оптичні фононні моди

можна інтерпретувати як коливання шарів лужних іонів і шаруватих пакетів $[R(\text{MoO}_4)_2]$ уздовж кристалографічних напрямків [51]. Подібна інтерпретація дозволяє для опису структури цієї частини коливального спектра використовувати одновимірні і квазіодновимірні моделі [37-39]. Раніше цей підхід було використано для інших шаруватих кристалів – графена [153] і слюди [154]. Такі прості моделі дозволяють в поєднанні з експериментальними даними отримувати досить повні відомості про властивості реальних кристалів. Наприклад, за допомогою таких моделей було відкрито багато особливостей поведінки нелінійних систем і динамічних об'єктів, таких, як солітони і дискретні брізери [155-157]. Згодом ці об'єкти були експериментально виявлені в реальних фізичних системах, коливальні властивості яких описуються за допомогою одновимірних і квазіодновимірних моделей [158-160]. У подібних квазіодновимірних структурах було виявлено несподівану мультифероїчну поведінку [161,162] і передбачене існування нового ефекту – балістичного резонансу [163].

У цьому розділі представлено оригінальні результати досліджень ІЧ спектрів подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). У першому підрозділі на прикладі кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ запропонована модель одновимірного ланцюжка з двома масами і двома пружними постійними, а у наступних ця модель використана для опису низькочастотних шаруватих коливань в подвійних молібдатах $KR(\text{MoO}_4)_2$ з $R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$.

3.1. Одновимірна модель низькочастотного коливального спектра кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Цезій-діспрозієвий молібдат має кристалічну структуру, аналогічну структурі сполук $KR(\text{MoO}_4)_2$. Фононний спектр кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в

центрі зони Брілюєна ($k = 0$) формується «внутрішніми» коливаннями тетраедричних аніонів (MoO_4) в області частот $400\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, а також «зовнішніми», що включають зміщення катіонів і аніонів та розвороти тетраедрів як цілого. Відповідні частоти зовнішніх коливань лежать нижче 400 см^{-1} і можуть перекриватися з областю внутрішніх коливань.

Як згадувалося в розділі 1.1, $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ має шарувату структуру. Природно припустити, що шари, утворені іонами Cs^+ , слабо пов'язані з шаровими пакетами $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$, і цей слабкий зв'язок відповідальний за низькочастотні коливання системи. У ДІЧ діапазоні при температурах вище $T_{\text{II}} = 38\text{ К}$ в спектрах пропускання $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ спостерігаються коливальні моди з частотами 59 см^{-1} при $E||c$ і 88 см^{-1} при $E||b$. Лінії поглинання на частотах 40 см^{-1} (при $E||b$) і 27 см^{-1} (при $E||c$) виникають при фазовому переході. Крім того, відбувається розщеплення ліній 59 см^{-1} при $E||c$ і 88 см^{-1} при $E||b$ [53]. Тому саме ці лінії пов'язані зі зсувними коливаннями і їх частоти використовуються в розрахунках. Зауважимо, що положення цих ліній змінюється в різних ізоструктурних сполуках з заміною катіонів Cs^+ (див. [51]). Їх не можна пов'язувати з обертальними рухами (MoO_4) тетраедрів, частота яких не повинна змінюватися при такій заміні. Зазначені лінії також складно пов'язувати з коливаннями рідкісноземельного іона всередині кисневого поліедра. У роботах [51,1] було показано, що в сполуках $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, де найбільш сильно розрізняються маси рідкісноземельних атомів, відношення частот ліній поглинання при поляризації вздовж осей a і c становить $\omega^{yb} / \omega^y \approx 0,90$. При цьому корінь з зворотного відношення мас шарових пакетів має близьке значення $\sqrt{M^y / M^{yb}} \approx 0,91$, в той час як це значення для кореня відношення самих мас атомів ітрію та ітербію $\sqrt{m^y / m^{yb}} \approx 0,72$ істотно відрізняється. Зазначені міркування дозволяють припустити, що формування низькочастотних коливальних мод визначається зсувними коливаннями шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ як цілого в напрямках осей b і c . Взаємодії всередині шарових

пакетів істотно більше міжшарових. Тому характерні частоти з хвильовими векторами в площині bc істотно перевершують низькочастотні характеристики пружних хвиль в напрямку a . Внаслідок цього низькочастотну частину спектра можна розглядати в рамках одновимірної моделі, в якій шарові пакети вважаються абсолютно жорсткими.

Для опису пружних низькочастотних коливань кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ запропонована модель, в якій протилежно заряджені шари чергуються уздовж осі a : іони Cs^+ з масою $m \approx 133 a.e.m$ і шарові пакети $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ з масою $M \approx 483 a.e.m$. У зазначеній одновимірній моделі використовується наближення парної взаємодії найближчих шарів [164]. Під впливом локальної анізотропії межіонної взаємодії можливо відщеплення однієї або декількох коливальних мод, вектор поляризації яких спрямований уздовж одного з кристалографічних напрямків [165,166]. В даному випадку відщеплюються фононні моди, які відповідають зсувам шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ і іонів Cs^+ один щодо одного. Решта коливальних мод може не враховуватися. У фазі, що відповідає температурам 38-120 К, зв'язок іонів Cs^+ з двома сусідніми шаровими пакетами $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ практично однаковий. Для опису обговорюваних коливань можна використовувати модель лінійного ланцюжка з двома елементами в комірці [167,168] (рис 3.1).

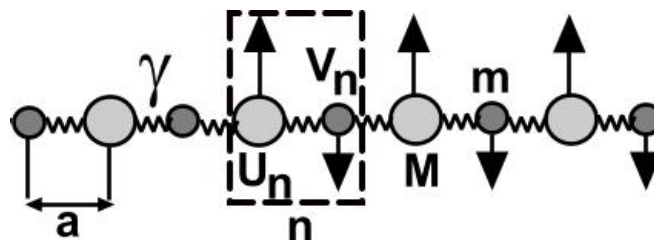


Рис.3.1. Ілюстрація модельного уявлення, що описує низькочастотні коливання кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ вище температури структурного фазового переходу: n – номер елементарної комірки, a – трансляційний період в напрямку осі a , γ – силова константа пружної взаємодії, u_n – поперечне зміщення шарового пакету $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ в n -й комірці та v_n – зміщення іона Cs^+ в цій комірці.

Поляризація коливань в такій системі буде поперечною. Це дозволяє описати поперечні коливання, які спостерігаються в довгохвильовому ГЧ спектрі і поширюються перпендикулярно площині шарових пакетів. Оскільки маси елементів елементарної комірки m та M відомі, то невідома константа пружної взаємодії між шарами Cs^+ та $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ повинна бути знайдена з експерименту. Закон дисперсії лінійних хвиль типу $(u_n, v_n) = (u, v)\exp(i(kna - \omega t))$, де u – амплітуда коливань шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$, а v – коливань шарів Cs^+ , n – номер елементарної комірки, a – трансляційний період в напрямку осі a , має вигляд [167]:

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left(1 \pm \sqrt{1 - \sigma^2 \sin^2(ak/2)} \right) / 2, \quad (3.1)$$

де $\omega_0 = \sqrt{2\gamma(M+m)/Mm}$ та $\sigma = 2\sqrt{Mm}/(M+m)$. Знак «+» відповідає оптичній гілці спектра, а знак «-» – акустичній. Графік отриманої залежності $\omega(k)$ приведено на рис.3.2.

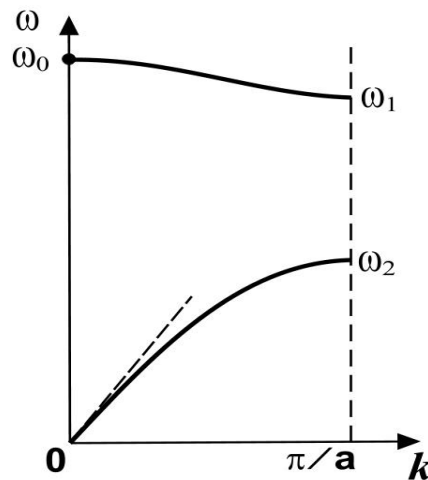


Рис.3.2. Закон дисперсії лінійних хвиль двоелементного пружного ланцюжка з зазначеними значеннями мас M і m . Частоти ω_0 , ω_1 , ω_2 – корені рівняння (3.2.1) в центрі і на межі зони Брілюена.

В спектрі коливань найбільш важливий центр зони Брілюена, який відповідає значенням хвильового вектора $k=0$, оскільки саме моди з $k=0$ спостерігаються в експерименті. Дипольно активним є тільки коливання з частотою $\omega_0 = \sqrt{2\gamma/\mu}$, де наведена маса дорівнює $\mu = Mm/(M+m)$. Для цих коливань $u_n = u\exp(-i\omega_0 t)$ і $v_n = -(M/m)u\exp(-i\omega_0 t)$, тобто в основному синфазно

коливаються іони Cs^+ , а дипольний момент дорівнює $d = ev \exp(-i\omega_0 t)(1 + m/M)$, де e – заряд електрона. Для відносних зсувів іонів $x = u - v$ легко записати рівняння руху лінійного осцилятора з константою пружності 2γ , масою μ , змушуючою силою $f = eE \exp(-i\omega t)$ і згасанням λ : $\mu \ddot{x} + 2\gamma \dot{x} + 2\lambda x = eE \exp(-i\omega t)$.

При цьому легко обчислити енергію поглинання (см. [169]), яка на частоті $\omega = \omega_0$ дорівнює $I_0(\omega = \omega_0) = e^2 E^2 / 4\mu\lambda$. У границі $\omega, k \rightarrow 0$ спектр лінійних хвиль стає акустичним $\omega = ck$ зі швидкістю звуку $s_0 = \sqrt{\gamma a^2 / 2(M + m)}$. Всі частоти пропорційні $\sqrt{\gamma}$, тому для коливань з двома різними поляризаціями уздовж осей b та c спектри ідентичні і відрізняються тільки масштабом осі частот.

З експериментальних значень частот оптичної гілки в центрі зони Бріллюена ω_0 при 40 К ($\omega_0 = 86 \text{ см}^{-1}$ для $E||b$ и $\omega_0 = 58 \text{ см}^{-1}$ для $E||c$ [53]) були визначені величини пружних констант $\gamma_0 = \mu\omega_0^2 / 2$ і швидкостей звуку $s_0 = \omega_0 a \sqrt{\mu / 4(M + m)}$. В якості оцінки міжшарових відстаней при розрахунку використовувалося значення параметра ґратки високотемпературної фази кристала $a = 0,949 \text{ нм}$. Для поляризацій $E||b$ та $E||c$ відповідно $\gamma_0^b = 22.8 \text{ н/м}$ та $\gamma_0^c = 10.4 \text{ н/м}$, а $s_0^b = 3.17 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ й $s_0^c = 2.15 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$. Розрахункові значення швидкостей звуку досить добре відповідають даним, отриманим ультразвуковими методами [170]: $s_0^b = 2.71 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ та $s_0^c = 1.74 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Це підтверджує правильність обраної моделі для опису низькочастотних коливань ґратки.

Структуру низькочастотного коливального спектра кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в низькотемпературній фазі ($T < 38\text{K}$) можна розрахувати аналогічним чином. При фазовому переході внаслідок зміни кисневого оточення іонів Cs^+ порушується еквівалентність зв'язку між ними і (MoO_4) тетраедрами сусідніх шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$. Тому елементарна комірка ланцюжка тепер включає 4 елементи, і замість єдиної константи γ_0

(при заданій поляризації коливань), необхідно ввести дві силові постійні γ_1 та γ_2 . Відповідна ілюстрація приведена на рис.3.3.

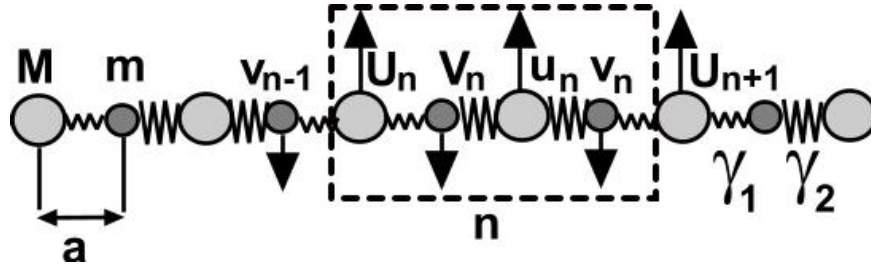


Рис.3.3. Одновимірний модель чотирьохелементного пружного ланцюжка.

Рівняння руху для такого лінійного ланцюжка мають вигляд

$$\begin{aligned}
 M\ddot{U}_n + \gamma_1(2U_n - V_n - v_{n-1}) &= 0, \\
 M\ddot{u}_n + \gamma_2(2u_n - v_n - V_n) &= 0, \\
 m\ddot{V}_n + \gamma_1(V_n - U_n) + \gamma_2(V_n - u_n) &= 0, \\
 m\ddot{v}_n + \gamma_1(v_n - U_{n+1}) + \gamma_2(v_n - u_n) &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Для лінійних хвиль типу $(U_n, V_n, u_n, v_n) = (U, V, u, v)\exp(i(kn2a - \omega t))$, де U і u – амплітуди коливань важких шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$, а V й v – коливань іонів Cs^+ , система рівнянь (3.2) зводиться до системи

$$\begin{aligned}
 (M\omega^2 - 2\gamma_1)U + \gamma_1V + \gamma_1e^{-2ika}v &= 0, \\
 (M\omega^2 - 2\gamma_2)u + \gamma_2v + \gamma_2V &= 0, \\
 (m\omega^2 - \gamma_1 - \gamma_2)V + \gamma_1U + \gamma_2u &= 0, \\
 (m\omega^2 - \gamma_1 - \gamma_2)v + \gamma_2u + \gamma_1e^{2ika}U &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Закон дисперсії лінійних хвиль визначається характеристичним рівнянням системи (3.3) [169]

$$M^2m^2\omega^2(\omega^2 - \omega_0^2)(\omega^2 - \omega_1^2)(\omega^2 - \omega_2^2) + 4\gamma_1^2\gamma_2^2\sin^2(ka) = 0,
 \tag{3.4}$$

з частотами

$$\omega_1^2 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{m}, \quad \omega_{0,2}^2 = \frac{(M + 2m)(\gamma_1 + \gamma_2)}{2Mm} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{16m(M + m)\gamma_1\gamma_2}{(M + 2m)^2(\gamma_1 + \gamma_2)^2}} \right),
 \tag{3.5}$$

що відповідають межах акустичної та оптичної зон при $k=0$. Отриманий закон дисперсії зображений на рис.3.4. (На відміну від попереднього випадку

пружні константи входять у вираз (3.4) незалежно, і наведений графік носить якісний характер).

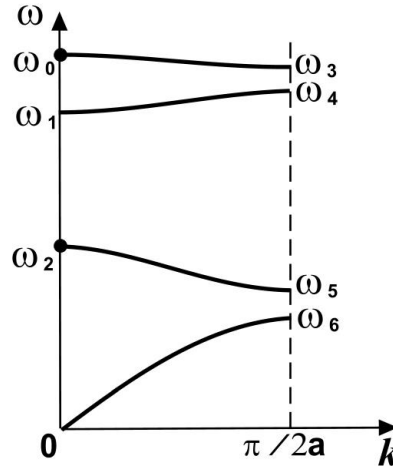


Рис.3.4. Закон дисперсії лінійних хвиль одновимірного ланцюжка з 4 частинками в елементарній комірці з зазначеними значеннями мас M і m . Частоти ω_0 – ω_6 – корені рівняння (3.3) в центрі і на межі зони Брілюена.

Частоти ω_1 відповідають протифазні коливання Cs^+ з $V = -v$, $U_n = u = 0$ і нульовим дипольним моментом. Дипольно активними є тільки коливання з частотами ω_0 (основний роздвоєний пік пропускання на рис.1.8) і ω_2 (додатковий низькочастотний пік, що з'являється нижче 38 К).

Оскільки значення частот цих коливань відомі (рис.1.8), неважко обчислити пружні модулі γ_1 і γ_2 . З рівнянь (3.5) отримуємо:

$$\gamma_{1,2} = \frac{Mm(\omega_0^2 + \omega_2^2)}{2(M+2m)} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{(M+2m)^2}{(M+m)m} \frac{\omega_0^2 \omega_2^2}{(\omega_0^2 + \omega_2^2)^2}} \right) \quad (3.6)$$

При чисельному розрахунку використовувалися значення частот: $\omega_0 = 88 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 40 \text{ см}^{-1}$ для поляризації $E \parallel b$, і $\omega_0 = 59 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 27 \text{ см}^{-1}$ для $E \parallel c$. Вони були отримані з експерименту при $T = 6 \text{ К}$. (Оскільки в експерименті спостерігалось роздвоєння високочастотного піку, а в теоретичній моделі його роздвоєння відсутнє, то використовувалося значення частоти тільки однієї лінії дублета). Були визначені наступні величини пружних модулів, пов'язаних із зсувами уздовж осей b і c : $\gamma_1^b \approx 26.9 \text{ н.м}$, $\gamma_2^b \approx 19.5 \text{ н.м}$, $\gamma_1^c \approx 11.8 \text{ н.м}$, $\gamma_2^c \approx 9.1 \text{ н.м}$ (див. Таблицю 3.1). Таким чином, значення двох пружних

констант γ_1 і γ_2 слабо розрізняються. Середні значення пружних модулів $\bar{\gamma} = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ дуже близькі до значень γ_0 вище температури переходу.

Швидкість звуку можна знайти за виразом

$$s = a \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_2}{(\gamma_1 + \gamma_2)(M + m)}}, \quad (3.7)$$

з якого випливає, що $s/s_0 = \sqrt{2\gamma_1\gamma_2/\gamma_0(\gamma_1 + \gamma_2)}$. Знайденим значенням пружних модулів відповідають такі величини швидкостей звуку: $s^b \approx 3.16 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ і $s^c \approx 2.14 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, тобто розраховані швидкості звуку практично не змінюються при структурному переході в низькотемпературну фазу ($s_0^b = 3.17 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ і $s_0^c = 2.15 \cdot 10^3 \text{ м/с}$). На жаль, експериментальні вимірювання швидкостей звуку для цього інтервалу температур відсутні.

Таблиця 3.1. Значення зсувних силових постійних γ , граничних частот низькочастотних коливальних гілок ω і швидкостей звуку s в кристалі $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. Зірочкою позначені моди, що мають дипольний момент (значення їх частот отримані з експерименту).

Поляризація	γ , (Н/м)		Частота, см^{-1} $k=0$	Швидкість звуку, м/с	
	γ_1	γ_2		Розрахунок	Експеримент [170]
$E b$	27	19.5	$\omega_0 = 88^*$ $\omega_1 = 77,6$ $\omega_2 = 40^*$	3,16	$2,71 \pm 0.2$
$E c$	11,8	9,1	$\omega_0 = 59^*$ $\omega_1 = 52,1$ $\omega_2 = 27^*$	2,14	$1,74 \pm 0.2$

Розраховані значення частоти колювання ω_1 ($77,6 \text{ см}^{-1}$ для поляризації $E||b$ та $52,1 \text{ см}^{-1}$ для $E||c$) близькі до частот 73 см^{-1} і 47 см^{-1} ліній, що спостерігалися для кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в експериментах по

раманівському розсіюванню при низькій температурі [118]. Це також підтверджує придатність використовуваної моделі.

Розглянемо докладніше характер коливань, що створюють дипольно активні моди. Для верхньої межі оптичної зони спектра з частотою $\omega = \omega_0$ маємо $V = v$. Амплітуди коливань шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ істотно менше, ніж у іонів Cs^+ : $U \approx -(\gamma_1/\bar{\gamma})(m/M)V \ll 1$, $u \approx -(\gamma_2/\bar{\gamma})(m/M)V \ll 1$. Амплітуди коливань шарових пакетів $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ майже однакові, тому що $U - u \sim (\gamma_1 - \gamma_2)$. Дипольний момент цих коливань при переході в низькотемпературну фазу змінюється не суттєво, на величину порядку $(m/M)^2((\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2))^2 \ll 1$. Цікавіше ситуація з додатковою активною модою на частоті ω_2 . Цій моді також відповідають коливання іонів Cs^+ в фазі і з однаковою амплітудою ($V = v$), але шарові пакети $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]$ коливаються в протифазі і з більшою амплітудою. При обчисленні дипольного моменту зручно скористатися малістю безрозмірного параметра $\varepsilon = (\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2) \ll 1$, оскільки в даній системі він істотно менше відношення m/M ($\varepsilon^b \approx 0.16$ і $\varepsilon^c \approx 0.13$) і обертається в нуль в точці структурного фазового переходу. Легко показати, що

$$\omega_2^2 \approx \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)}{M} \left(1 - \left(1 + \frac{m}{M} \right) \varepsilon^2 \right), \quad (3.8),$$

а амплітуди коливань окремих елементів виражаються через найбільшу амплітуду u наступним чином: $U \approx -u + 2(1 + m/M)\varepsilon u$ і $V \approx -\varepsilon u(\gamma_1 + \gamma_2)/2\gamma_2$. Дипольний момент на структурну одиницю розміром a становить $d = (e/2)(u + U - 2V)\exp(-i\omega_2 t) \approx eu\varepsilon((1 + m/M) + \bar{\gamma}/\gamma_2)$. Оскільки $\varepsilon \ll 1$, цей момент істотно менше відповідного дипольного моменту коливань з частотою ω_0 . Для відносних зсувів шарових пакетів $x = U - u$ легко отримати рівняння ефективного осцилятора виду $M\ddot{x} + \gamma_*x + 2\tilde{\lambda}\dot{x} = 2\varepsilon eE \exp(-i\omega t)$ з пружною константою $\gamma_* = 4\gamma_1\gamma_2/(\gamma_1 + \gamma_2)$, згасанням $\tilde{\lambda}$ і власною частотою $\omega_*^2 = \gamma_*/M$, близькою до частоти ω_2 : $\omega_2^2/\omega_*^2 \approx 1 + \varepsilon^2$. Пік поглинання на резонансній

частоті ω_2 має величину $I_2(\omega = \omega_2) = \varepsilon^2 e^2 E^2 / 2M\tilde{\lambda}$. Він малий у порівнянні з поглинанням на частоті $\omega = \omega_0$, а саме: $I_2/I_0 = 2\varepsilon^2(\mu/M)(\lambda/\tilde{\lambda})$. Це співвідношення містить малий параметр $2\varepsilon^2(\lambda/M)$, який в нашому випадку дорівнює 0,064 і 0,052. Реально амплітуди піків поглинання розрізняються не настільки сильно. Як видно з даних експерименту (рис.1.8) $I_2/I_0 \approx 0,28$. Така розбіжність пояснюється або великим розходженням згасання для двох коливальних мод $\tilde{\lambda} \approx 0,2\lambda$, або використанням занадто спрощеної моделі.

3.2. Експериментальні дослідження низькочастотного коливального спектра калієвої серії подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$) в ДІЧ області.

У кристалах $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm, Yb$) в діапазоні $10-120\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються ІЧ-активні коливання кристалічної ґратки, а також електронні збудження іонів Dy^{3+} , Er^{3+} і Tm^{3+} , що потрапляють в даний діапазон частот. Коливання ґратки описуються незвідними зображеннями B_{1u} і B_{3u} та спостерігаються в поляризаціях $E||c$ і $E||a$ відповідно (рис. 3.5).

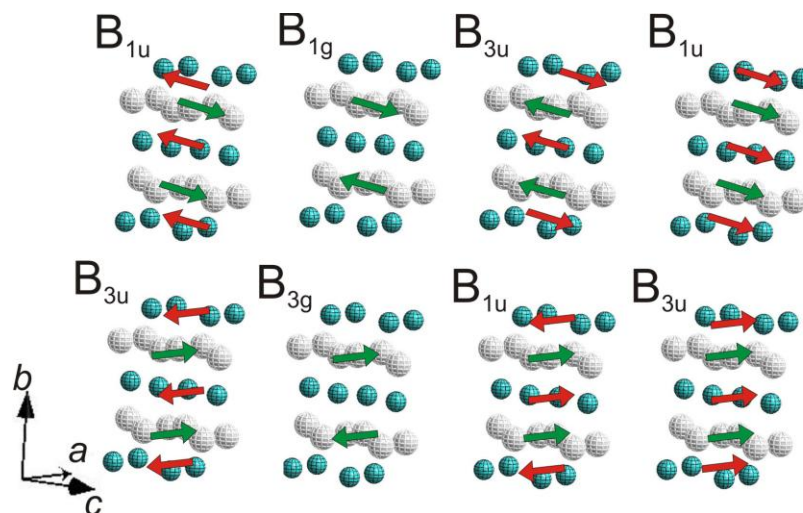


Рис. 3.5. Поперечні шарові коливальні моди в кристалах калієвої серії подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). Стрілки вказують напрямки зміщення. Амплітуди зміщень не показані.

У далекій ІЧ області ці моди відповідають коливанням шарів K^+ і шарових пакетів $[R(MoO_4)_2]$ уздовж осей a і c . Також в цю область потрапляють пов'язані з зображеннями V_{1u} , V_{2u} , V_{3u} обертанню тетраедрів MoO_4 .

Оскільки досліджувані сполуки мають однакову кристалічну структуру, їх коливальні спектри мало відрізняються один від одного. На рис. 3.6 представлені спектри пропускання кристалів $KY(MoO_4)_2$ і $KTm(MoO_4)_2$, отримані при 1,4 К в діапазоні частот 15-120 cm^{-1} .

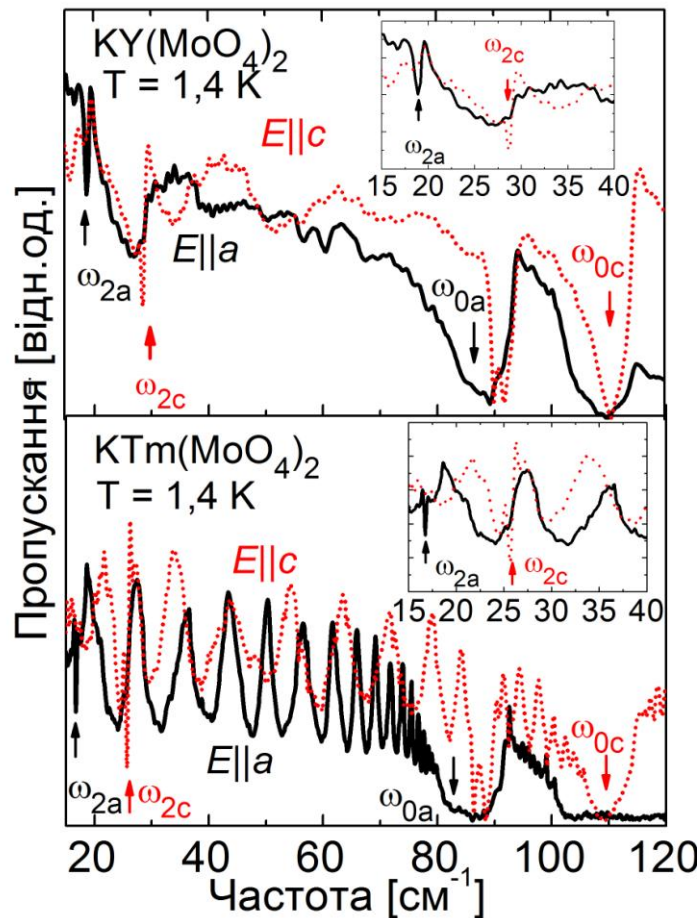


Рис. 3.6. Спектри пропускання $KY(MoO_4)_2$ (вгорі) і $KTm(MoO_4)_2$ (внизу) при поляризаціях $E||a$ (чорні криві) і $E||c$ (червоні криві). Подвійний пік близько 90 cm^{-1} відповідає обертанню тетраедрів MoO_4 .

ДІЧ спектр містить п'ять коливальних мод – по дві при поляризаціях $E||c$ і $E||a$ та подвійний пік на частоті ~ 90 cm^{-1} , що спостерігається в обох поляризаціях. В $KY(MoO_4)_2$ це моди з енергіями 28,6, 90,1, 91,9 і 110,4 cm^{-1} при поляризації $E||c$ і 18,8 і 86,0 cm^{-1} при поляризації $E||a$ (верхня панель).

$\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ має аналогічний спектр (нижня панель). Моді ω_{0a} , ω_{2a} , ω_{0c} та ω_{2c} мають однакове походження і пов'язані з поперечними коливаннями шарів K^+ і шарових пакетів $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$. Оскільки іон Tm^{3+} важче, ніж Y^{3+} , частоти шарових коливальних мод в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ трохи нижче, ніж в $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$.

Подвійний пік біля 90 cm^{-1} з'являється в обох поляризаціях в ІЧ спектрах всіх досліджених сполук. При поляризації $E\parallel a$ він перекривається з модою ω_{2a} . Раніше було показано, що ця подвійна мода обумовлена обертанням MoO_4 тетраєдрів [57,58].

Багаторазові відбиття в плоскопаралельному зразку викликають модуляцію пропускання, яка проявляється у вигляді смуг в спектрах. Періодичність смуг визначається товщиною і показником заломлення зразка. В околиці дуже інтенсивних мод ω_{0i} для $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ періодичність змінюється через значний внесок цієї моди в дійсну частину діелектричної проникності (i , отже, в показник заломлення). Зміна товщини зразків призводить до різної форми смуг для різних зразків. Точні енергії мод поглинання визначалися з використанням скрипта REFFIT [171], який також моделює смуги.

Спектри, які представлені на рис. 3.6, містять тільки коливальні моди. В $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ іон Y^{3+} має повністю заповнену d -оболонку, і в ДІЧ-діапазоні відсутні електронні переходи. В $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ найнижчий мультиплет $^3\text{H}_6$ іона Tm^{3+} розщеплюється кристалічним полем на 13 синглетів, причому основний і перший збуджений рівні відстоять один від одного на $2,3 \text{ cm}^{-1}$, утворюючи квазідублет. У зовнішньому магнітному полі, направленому уздовж осі c , відбувається розщеплення квазідублета, що спостерігається при зміні величини магнітного поля (рис. 3.7). Наступний збуджений рівень віддалений на 200 cm^{-1} [78,79], тому електронні переходи іона Tm^{3+} при відсутності зовнішнього магнітного поля не потрапляють в досліджуваний діапазон частот.

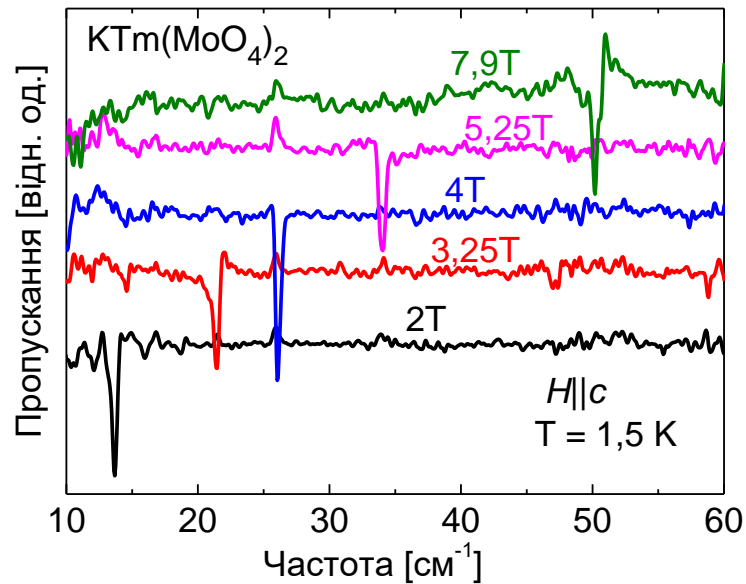


Рис. 3.7. Спектри пропускання кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в магнітних полях 2-8 Тл, нормовані на пропускання в нульовому полі. Криві рознесені по вертикалі для зручності відображення.

Спектри пропускання подвійного калій-іттербієвого молібдату в ДІЧ-діапазоні ($10\text{-}40\text{ см}^{-1}$) приведені на рис. 3.8.

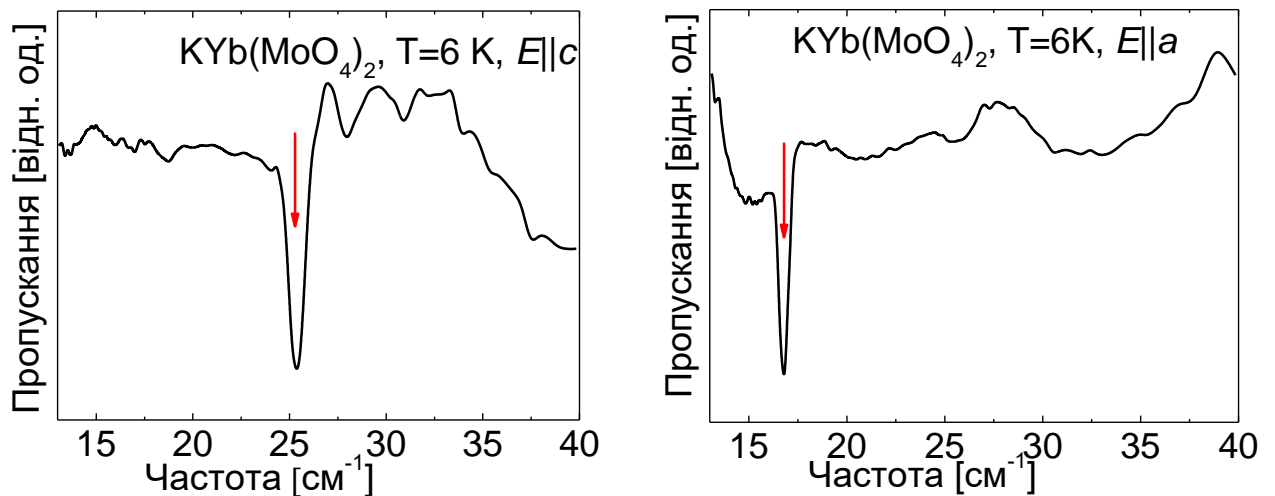


Рис. 3.8. Спектр пропускання кристала $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ в довгохвильовому ІЧ-діапазоні при температурі 6 К. Стрілки показують частоти коливальних мод.

В $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ відстань між основним і першим збудженим крамерсовими дублетами мультиплету ${}^2\text{F}_{7/2}$ при температурі 4,2 К становить близько $150\text{-}200\text{ см}^{-1}$ [74]. Тому в даному кристалі, подібно $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, нижче 120 см^{-1} є тільки фононні моди – $16,5\text{ см}^{-1}$ при поляризації $E||a$,

25,3 cm^{-1} при поляризації $E||c$ і подвійна смуга з частотами 88,5 і 89,2 cm^{-1} при обох поляризаціях.

ДІЧ-спектри подвійних калій ербієвого і калій діспрозієвого молибдатів більш складні через наявність електронних збуджень іонів Dy^{3+} і Er^{3+} , що потрапляють в той самий діапазон частот, що і коливання ґратки. В спектрах пропускання $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, виміряних в неполяризованому світлі і різних магнітних полях (рис. 3.9), видно, що поряд з фононами з частотами 17,0 та 26,0 cm^{-1} (ω_{2a} та ω_{2c}), в нульовому магнітному полі є дві моди $\omega_{e1}=13,0 \text{ cm}^{-1}$ та $\omega_{e2}=31,5 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають переходам з основного на перший і другий збуджені дублети мультиплету $^4I_{15/2}$ кramerсового іона Er^{3+} .

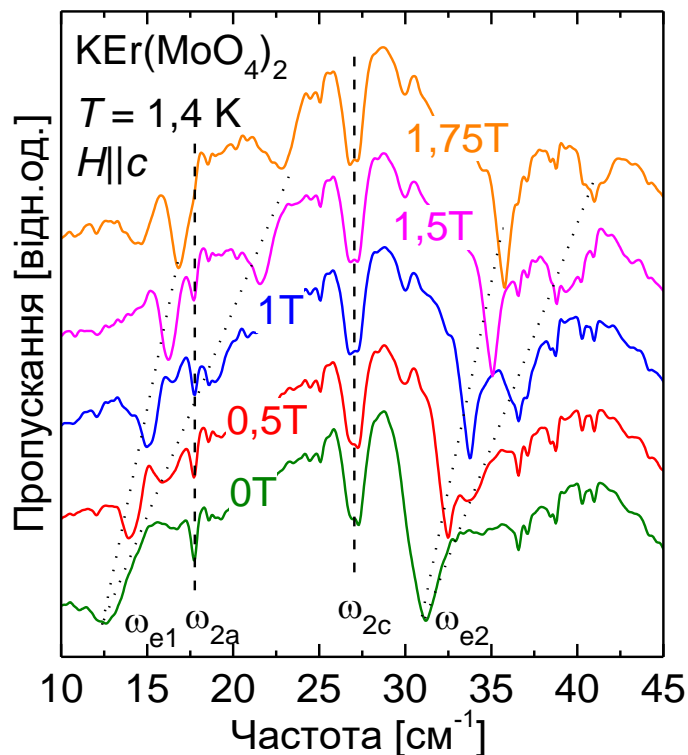


Рис. 3.9. Спектри пропускання $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, виміряні при різній величині зовнішнього магнітного поля, прикладеного вздовж осі c кристала. Пунктирними лініями показані частоти фононів. Точкові лінії показують розщеплення кramerсових дублетів іона Er^{3+} в магнітному полі. Спектри були отримані при температурі 1,4 К в геометрії Фойгта, коли магнітне поле спрямовано перпендикулярно хвильовому вектору випромінювання.

Зазначений мультиплет розщеплений кристалічним полем на 8 крамерсових дублетів, а зовнішнє магнітне поле розщеплює ці дублети. Отримані залежності частот електронних збуджень від магнітного поля узгоджуються з попередніми дослідженнями $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ [81].

У Таблиці 3.2 приведено експериментальні дані та вказано частоти низькочастотних фононів всіх вивчених сполук. Показано співвідношення мас m і M шарів K^+ і $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$. Видно, що енергії мод ω_0 і ω_2 залежать від відношення m/M . Це підтверджує припущення, що дані моди індукуються зсувними коливаннями шарів калію і шарових пакетів $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$.

Таблиця 3.2. Частоти ІЧ-активних коливань кристалічної ґратки, які спостерігаються в кристалах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). $T_{\text{сп}}$ – температура, при якій проводився експеримент.

Сполука	$T_{\text{експ}}, \text{K}$	m/M	$\text{E} a (B_{3u})$		$\text{E} c (B_{1u})$	
			$\omega_{2a}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{0a}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{2c}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{0c}, \text{cm}^{-1}$
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,096	18,9	86	28,6	112
$\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$	25	0,081	17,5	85	26,5	108
$\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,08	17	85	26	107
$\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,08	16,7	82	25,5	109
$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$	6	0,081	16,5		25,3	

3.3. Розрахунок низькочастотного коливального спектра калієвої серії подвійних молібдатів $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

Симетрійний аналіз показує, які коливальні моди беруть участь у формуванні ДІЧ спектра, але не дозволяє провести розрахунок низькочастотного коливального спектра по всій зоні Бріллюена. Тому для опису низькочастотних коливань шарів в подвійних молібдатах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ з $\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ застосовувалася запропонована раніше для $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

модель чотирьохелементного одновимірного лінійного ланцюжка з двома масами і двома різними силовими постійними (рис. 3.10), яка дозволяє отримати кількість коливальних мод в центрі зони Брілюена, що спостерігається в експерименті.

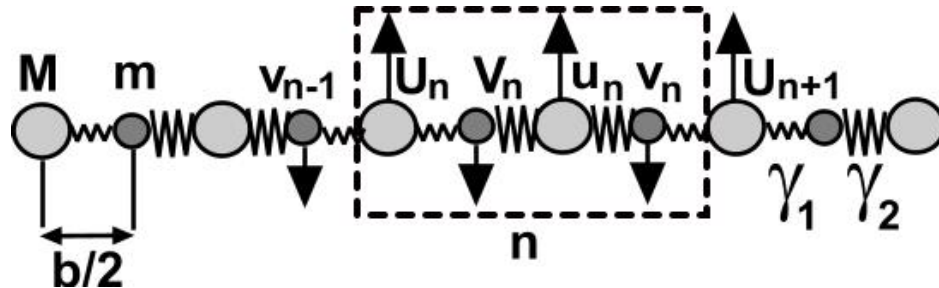


Рис.3.10. Одновимірна модель пружного ланцюжка з чотирьохелементною елементарною коміркою: n – номер елементарної комірки, $\frac{b}{2}$ – трансляційний період в напрямку осі b , де b - параметр ґратки відповідного кристала, M – маса шарового пакета $[R(\text{MoO}_4)_2]$, m – маса K^+ , γ_1 і γ_2 - силові константи пружної взаємодії.

Модель була вдосконалена шляхом введення в рівняння коефіцієнтів згасання і зовнішньої періодичної сили, яка індукується електричним полем світлової хвилі, що падає на зразок. Це дозволило розрахувати не тільки пружні константи, швидкості звуку і частоти раманівських мод, а й інтенсивність інфрачервоного поглинання. Використовуючи значення мас M , m і отримані з експерименту значення частот ω_0 , ω_2 для кожного з досліджених кристалів, за формулами 3.5, 3.6 та 3.7 були обчислені частоти раманівських мод ω_1 , константи γ_1 , γ_2 і швидкості звуку s (Таблиця 3.3), а також чисельно розрахована структура низькочастотного коливального спектра по всій зоні Брілюена (Рис. 3.11). Частоти раманівських мод і швидкості звуку, отримані для кристалів $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, досить добре збігаються з тими, що спостерігаються в експерименті [57,58,172].

Цікаво провести порівняння результатів, наведених в Таблиці 3.3, з відповідними даними для кристала $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Таблиця 3.3. Значення зсувних силових постійних γ , граничних частот низькочастотних оптичних і акустичних гілок ω і швидкостей звуку s в кристалах $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R=\text{Y, Dy, Er, Tm}$).

Сполука	Раманівські моди, cm^{-1}			γ , (Н/м)		Швидкість звуку, 10^{-3} м/с	
	ω_{calc}	ω_{exp} [58,103, 125]		γ_1	γ_2	Розрахунок	Експеримент [172]
$KY(\text{MoO}_4)_2$	81 (B_{3g})	84	a	2,72	12,67	1,58	1,75±0,2
	106 (B_{1g})	106	c	6,77	19,75	2,36	2,16±0,2
$KDy(\text{MoO}_4)_2$	80 (B_{3g})	81	a	2,74	12,48	1,47	1,7±0,2
	103 (B_{1g})	106	c	7,07	17,93	2,2	2,04±0,2
$KEr(\text{MoO}_4)_2$	80 (B_{3g})	74	a	2,58	12,63	1,43	1,55±0,2
	102 (B_{1g})	109	c	6,82	17,72	2,17	2,00±0,2
$KTm(\text{MoO}_4)_2$	78 (B_{3g})	77	a	2,52	11,66	1,40	–
	104 (B_{1g})	108	c	6.38	19.0	2,13	–

Оскільки маси атомів Cs і K істотно відрізняються ($m_{\text{Cs}}/m_{\text{K}} \approx 3,4$), то повинні відрізнятися і співвідношення отриманих пружних констант для цих сполук. В $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ параметри γ_1 і γ_2 близькі і відношення $(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_2 + \gamma_1) \approx 0,16 \ll 1$ вважалося в розрахунках малим параметром. На

відміну від цього, наприклад, в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ відповідний параметр дорівнює $(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_2 + \gamma_1) \approx 0,6$. З іншого боку, в калієво-рідкісноземельних молібдатах величина відношення m/M дуже мала: $m/M = 0,087(\text{Y}); 0,075(\text{Dy}); 0,074(\text{Er}, \text{Tm})$.

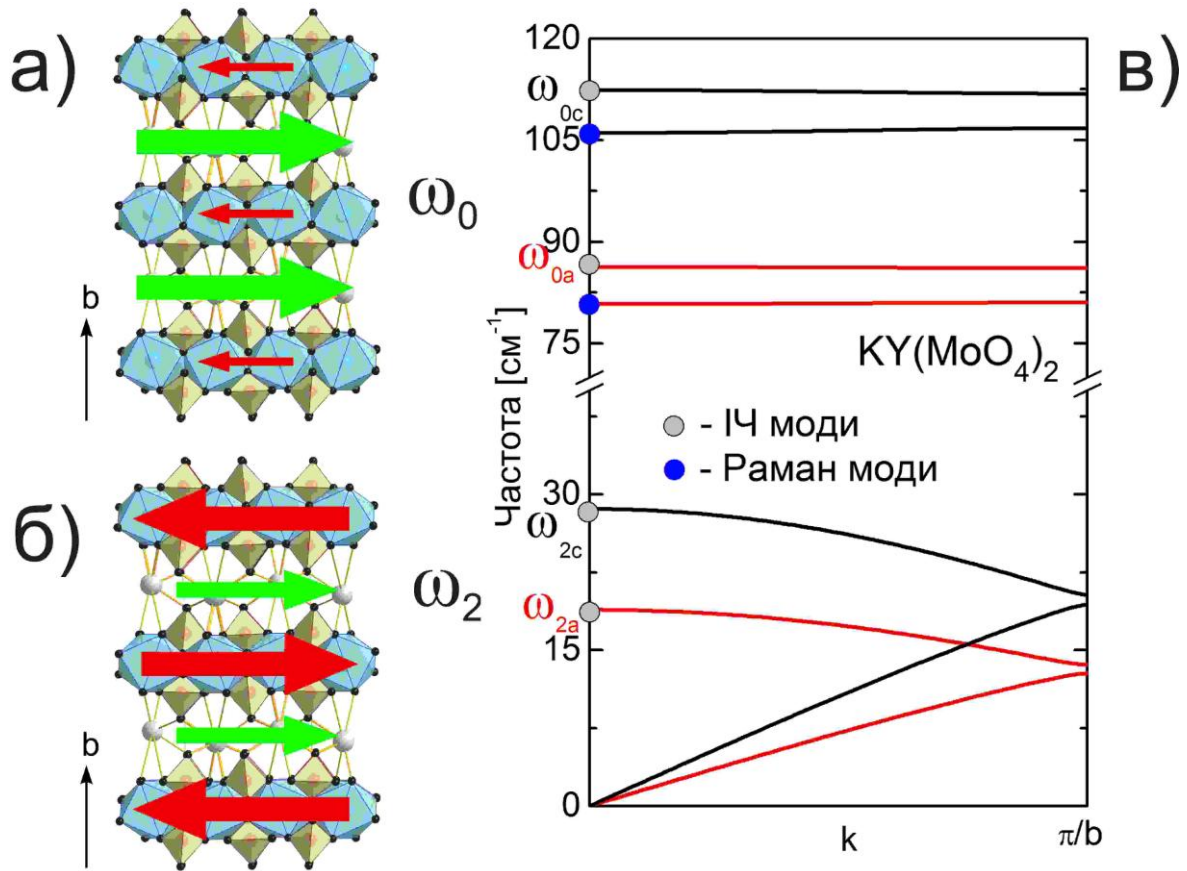


Рис.3.11. Схематичне уявлення ІЧ-активних коливальних мод для $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ (а і б), стрілками показані зміщення шарів при коливаннях в площині ac . Відносний розмір стрілок відповідає амплітуді коливань. На (в) показані розрахункові дисперсійні криві.

Розглянемо характер коливань з нерівними нулю дипольними моментами. Для верхньої межі нижньої оптичної зони спектра з частотою $\omega = \omega_0 \approx (\gamma_1 + \gamma_2)/m$ в системі рівнянь (3.2) необхідно покласти $k=0$ і $V=v$. Амплітуда коливань шарових пакетів істотно менше, ніж у іонів K^+ : $U \approx -(2\gamma_1/(\gamma_1 + \gamma_2))(m/M)V \ll V$, $u \approx -(2\gamma_2/(\gamma_1 + \gamma_2))(m/M)V \ll V$, і амплітуди коливань пакетів в досліджених сполуках істотно відрізняються один від одного, на відміну від ситуації в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. Наприклад, в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ відношення амплітуд $u/U \approx 4,6$. Таким чином, поглинання світла на цій

частоті в основному обумовлено взаємодією з іонами K^+ , які коливаються в фазі. Тому задача зводиться до розгляду резонансного збудження ефективного осцилятора з тертям, динаміка якого описується рівнянням

$$\mu \ddot{x} + (\gamma_1 + \gamma_2)x + \alpha_0 \dot{x} = eE e^{-i\omega t} \quad (3.9)$$

де $x = v - u \approx V$, $\mu = Mm/(M + m) \approx m$, α_0 – параметр затухання для іонів K^+ , що коливаються та E – амплітуда зовнішнього поля. Форма кривої поглинання має вигляд

$$I = e^2 E^2 \frac{\alpha_0}{4m^2(\omega - \omega_0)^2 + \alpha_0^2} \quad (3.10).$$

Тому інтенсивність поглинання (в розрахунку на одну елементарну комірку ланцюжка) при частоті ω_0 має величину [173] $I_0 = e^2 E^2 / \alpha_0$ (коливаються два іона K^+), а площа під кривою поглинання дорівнює $S_0 = \pi e^2 E^2 / m$.

Більший інтерес представляє активна мода з частотою ω_2 . У цьому коливанні іони K^+ також рухаються в фазі і з однаковою амплітудою ($V = v$), а шарові пакети коливаються з дещо більшою амплітудою, але в протифазі. При цьому внесок в дипольний момент дають коливання всіх елементів системи. Частота коливань приблизно дорівнює

$$\omega_2^2 \approx \frac{1}{M} \frac{4\gamma_1\gamma_2}{(\gamma_2 + \gamma_1)} \left(1 - \kappa \frac{m}{M}\right) \approx \frac{1}{M} \frac{4\gamma_1\gamma_2}{(\gamma_2 + \gamma_1)} \quad (3.11),$$

де $\kappa = (\gamma_2 - \gamma_1)/(\gamma_2 + \gamma_1) \sim 1$, а амплітуди коливань окремих елементів елементарної комірки зв'язані наступними співвідношеннями: $U = -V/\kappa - O(m/M)$, $u = V/\kappa - O(m/M)$, $v = V$.

При врахуванні загасання і наявності зовнішнього поля система рівнянь (3.2) має вид

$$\begin{aligned} M \ddot{U}_n + \gamma_1(2U_n - V_n - v_{n-1}) + \alpha_2 \dot{U}_n &= eE \exp(i\omega t), \\ M \ddot{u}_n + \gamma_2(2u_n - v_n - V_n) + \alpha_2 \dot{u}_n &= eE \exp(i\omega t), \\ m \ddot{V}_n + \gamma_1(V_n - U_n) + \gamma_2(V_n - u_n) + \alpha_0 \dot{V}_n &= -eE \exp(i\omega t), \\ m \ddot{v}_n + \gamma_1(v_n - U_{n+1}) + \gamma_2(v_n - u_n) + \alpha_0 \dot{v}_n &= -eE \exp(i\omega t), \end{aligned} \quad (3.12)$$

де, крім введеного вище параметра згасання для іонів калію α_0 , введений параметр згасання для шарових пакетів α_2 . Знаки в правих частинах відповідають полярності зарядів різних підсистем. Для опису процесу поглинання світла поблизу резонансної частоти ω_2 введемо відхилення частоти $\omega^2 = \omega_2^2 + \sigma$ від резонансної і для монохроматичного рішення виду $w_n = w \exp(i\omega t)$ отримуємо систему рівнянь

$$\begin{aligned} (2\kappa\gamma_1 + M\sigma - i\alpha_2\omega_2)U + 2\gamma_1V &= -eE, \\ (-2\kappa\gamma_2 + M\sigma - i\alpha_2\omega_2)u + 2\gamma_2V &= -eE, \\ (-\gamma_1 - \gamma_2 + m\sigma - i\alpha_0\omega_2)V + \gamma_1U + \gamma_2u &= eE. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Вважаючи згасання і відхилення від резонансної частоти малими ($M\sigma, m\sigma, \alpha_i\omega_2 \ll \gamma_i$), легко отримати амплітуди вимушених коливань всіх частинок ланцюжка:

$$U = -u = \frac{eE\kappa}{M\sigma - i\omega_2\alpha}, \quad V = v = \frac{eE\kappa^2}{M\sigma - i\omega_2\alpha}, \quad (3.14)$$

де повне затухання характеризується константою $\alpha = \alpha_2 + \kappa^2\alpha_0$. Повна середня по періоду коливання дисипативна функція елементарної комірки дорівнює $F = -\omega_2^2(2\alpha_0V^2 + \alpha_2U^2 + \alpha_2u^2)/4$, а з урахуванням виразів (3.14) частотна залежність поглинання енергії поблизу резонансу має вигляд

$$I = e^2E^2\kappa^2 \frac{\alpha}{4M^2(\omega - \omega_2)^2 + \alpha^2} \quad (3.15)$$

Таким чином, амплітуда піку поглинання дорівнює $I_2 = e^2E^2/(\alpha_0 + \alpha_2/\kappa^2)$, а площа під кривою поглинання – $S_2 = \pi e^2E^2/2M$. Порівнюючи отримані для частоти ω_2 результати з даними для резонансу на частоті ω_0 , знаходимо

$$\frac{I_0}{I_2} = 1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \left(\frac{\gamma_2 + \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \right)^2, \quad (3.16)$$

$$\frac{S_0}{S_2} = \frac{2M}{m} \quad (3.17)$$

Друге співвідношення (площа) дійсно спостерігається на отриманих залежностях: піки поглинання на частотах ω_0 істотно потужніше піків на

частотах ω_2 (для вивчених сполук $2M/m \sim 25$). Але константи згасання отримати зі співвідношення інтенсивностей піків поглинання (3.16) важко, оскільки на кривих поглинання основи піків погано виражені. Оскільки їх величина приблизно однакова (див. рис.3.6), можна зробити висновок, що константа α_0 повинна значно перевищувати значення α_2 . Однак якщо, наприклад, інтенсивності піків поглинання для $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ відраховувати від загального рівня 0,6 на рис.3.6, то $I_0 \approx 0,6$ і $I_2 \approx 0,4$. При цьому, враховуючи $\kappa \approx 0,5$, зі співвідношення в (3.16) виходить $\alpha_0 \approx 8\alpha_2$.

Більш послідовний підхід передбачає розгляд рівнянь (3.12) у всьому інтервалі частот, що призводить до системи

$$\begin{pmatrix} A_1 & 0 & \gamma_1 & \gamma_1 \\ 0 & A_2 & \gamma_2 & \gamma_2 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & B & 0 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & 0 & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ u \\ V \\ v \end{pmatrix} = eE \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

де $A_{1,2} = M\omega^2 - 2\gamma_{1,2} - i\alpha_2\omega$ та $B = m\omega^2 - \gamma_1 - \gamma_2 - i\alpha_0\omega$. Досить громіздке рішення цієї системи після підстановки в вираз для дисипативної функції дає повну частотну залежність величини поглинання зовнішнього поля. Якісно вона має вигляд, подібний виразам (3.10) і (3.11):

$$I = e^2 E^2 \frac{P(\omega)}{R^2(\omega) + 2RQ(\omega) + N(\omega)} \quad (3.19)$$

де $P(\omega) \sim \alpha_0, \alpha_2$, $Q(\omega), N(\omega) \sim \alpha_0^2, \alpha_0\alpha_2, \alpha_2^2$ і функція $R(\omega)$ задає спектр власних частот при $k=0$. Величини $m, M, \gamma_1, \gamma_2, \alpha_0, \alpha_2$ є параметрами функції $I(\omega)$. Знаючи маси шарових пакетів і скориставшись отриманими значеннями пружних констант (див. Таблицю 3.3), можна визначити параметри згасання шляхом підбору їх величин в пошуках кращої відповідності з експериментальними залежностями. На рис.3.12 показана крива поглинання світла в кристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, виміряна в поляризації $E \parallel c$ (суцільна лінія), і побудована за формулою (3.19) розрахункова залежність (переривчаста лінія). Найкращу відповідність розрахунку з усередненою експериментальною залежністю було отримано для значень $\alpha_0 = 700$ і $\alpha_2 = 75$.

При цьому відношення параметрів згасання $\alpha_0/\alpha_2 \approx 9,3$ має той же порядок, що і отримана вище (зі співвідношення в (3.16)) оцінка $\alpha_0 \approx 8\alpha_2$.

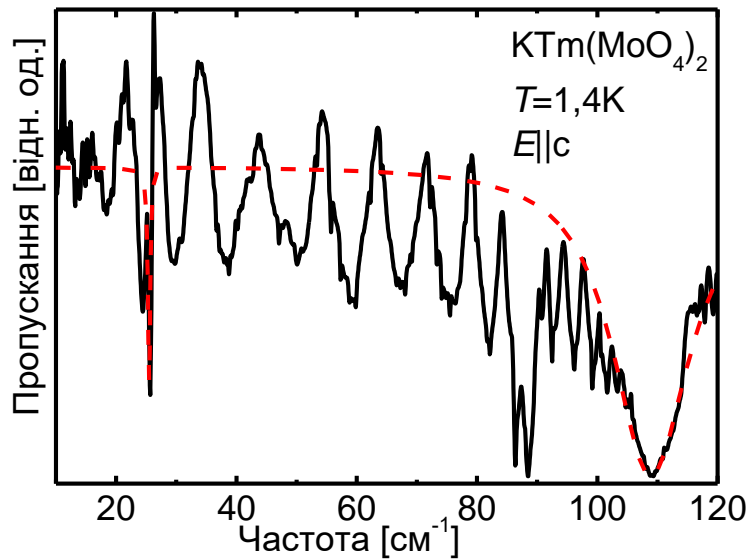


Рис.3.12. Експериментально отриманий (суцільна крива) і розрахунковий (пунктирна крива) спектр пропускання КТm(MoO₄)₂ при поляризації $E||c$.

Висновки

1. Запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку дисперсії шарових низькочастотних коливальних мод по всій зоні Бріллюена.
2. Розроблену модель використано для опису експериментально отриманих ІЧ спектрів пропускання серії сполук $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). Розрахована дисперсія шарових низькочастотних коливальних гілок по всій зоні Бріллюена, визначені пружні константи ґратки, швидкості звуку і частоти раманівських мод і встановлені параметри згасання в досліджуваних кристалах $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$).

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ РЕЗОНАНСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$.

Як зазначалося в огляді літератури, в рідкісноземельних молібдатах при низьких температурах спостерігаються переходи в магнітовпорядкований стан. Для виникнення такого впорядкування необхідна наявність дублету або квазідублету у найнижчому енергетичному стані рідкісноземельного іона. Завдяки спін-спиновій взаємодії рідкісноземельних іонів при температурах, близьких до температури магнітного впорядкування, можуть виникнути скорельовані області – магнітні кластери [174,175]. Існування таких кластерів можна очікувати в кристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, оскільки основному стану іона Tm^{3+} відповідає квазідублет. Одним з найбільш ефективних методів виявлення і вивчення властивостей таких кластерів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Цей розділ присвячено магніторезонансному дослідженню подвійного молібдату $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$.

4.1. Експериментальні дослідження спектрів ЕПР в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$.

Залежності пропускання НВЧ-випромінювання від магнітного поля в монокристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ були виміряні в геометрії Фойгта, коли лінійно поляризоване монохроматичне випромінювання спрямоване перпендикулярно напрямку постійного магнітного поля \mathbf{B} . Виміри польових залежностей пропускання НВЧ-випромінювання здійснювалися без резонатора. Це дозволяло проводити експерименти в широкому діапазоні частот. Зовнішнє магнітне поле було орієнтоване вздовж осі c кристала.

Виміри спектрів ЕПР проводилися в діапазоні частот $6 - 11,5 \text{ см}^{-1}$ ($180 - 345 \text{ ГГц}$) при $T = 1,5 \text{ К}$ в Лабораторії Сильних Магнітних Полів в

Дрездені. Було виявлено інтенсивний пік поглинання, позначений як "А" на рис.4.1. Цей пік відповідає переходу всередині найнижчого квазідублету з початковим розщепленням $2,3 \text{ см}^{-1}$ та g -факторами спектроскопічного розщеплення: $g_c=13,9$ $g_{a,b}=0,4$. Поблизу основного сплеску спостерігалися бічні смуги. Окрім того, при менших значеннях напруженості зовнішнього магнітного поля було виявлено дві додаткові слабкі смуги поглинання, які на рис.4.1 позначено зірочками.

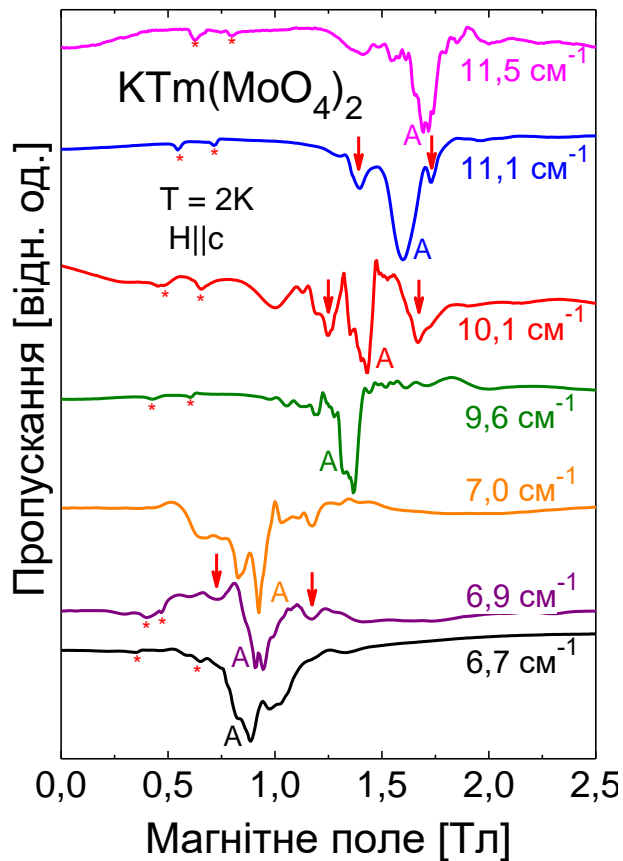


Рис.4.1. Спектри ЕПР кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в діапазоні частот $6,5\text{-}11,5 \text{ см}^{-1}$ для $H||c$ при $T = 1,5 \text{ К}$. Основний максимум поглинання позначено літерою "А". Бічні лінії позначено стрілочками. Зірочкою (*) позначено слабкі додаткові лінії спектра.

Дослідження в Лабораторії Високих Магнітних Полів в Неймегені, в більш широкому інтервалі частот ($\nu = 10 - 24 \text{ см}^{-1}$) та при різній потужності падаючого випромінювання, підтвердили існування у НВЧ-спектрі потрійної структури спектра, яка складається з основної резонансної лінії та бічних смуг (див. рис. 4.2). Бічні смуги розташовані еквідистантно із середньою

відстанню по полю $\sim 0,1-0,15$ Тл. На частотах вище $\nu = 21 \text{ см}^{-1}$ бічні смуги не спостерігалися.

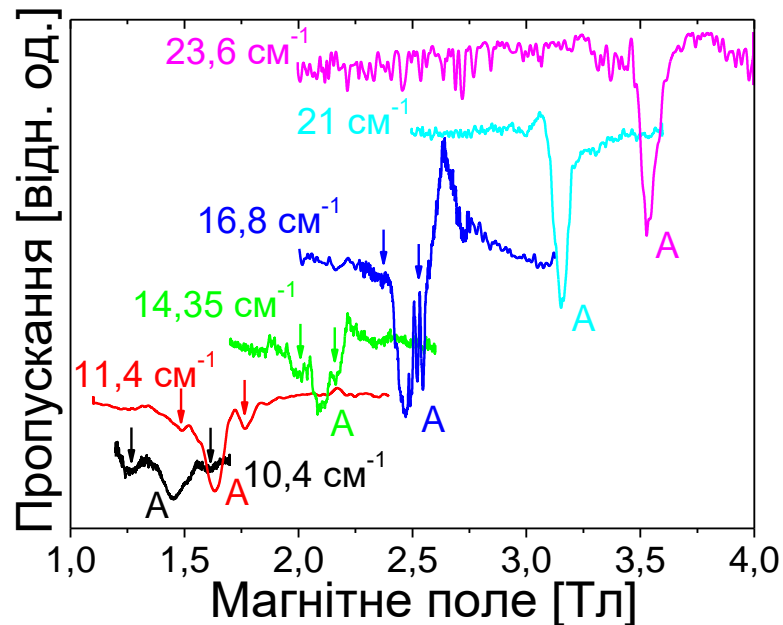


Рис.4.2. Спектри ЕПР кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в діапазоні частот $10-24 \text{ см}^{-1}$ для $H||c$ при $T=1,5 \text{ К}$. Потрійна структура спостерігається на частотах менш ніж 21 см^{-1} .

Загальний вигляд та структура спектрів кристалу $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, представлених на рис. 4.1 та 4.2, співпадають в одному: у всіх експериментах на частотах до 21 см^{-1} поряд з основним піком спостерігаються бічні смуги. Польовий інтервал між піком та додатковими смугами зберігається незалежно від частоти та потужності мікрохвильового випромінювання. Варто відзначити, що півширина лінії сильно змінюється при повторних вимірах. Зміна структури ліній поглинання пов'язана з порушенням поляризації падаючого випромінювання через багаторазове відбивання на шляху від джерела до зразка.

Щоб виключити вплив порушення поляризації на результати вимірів, спектр НВЧ-пропускання калій-тулієвого молібдату було також досліджено на терагерцовому спектрометрі у 1 Фізичному Інституті Університету Штутгарта, де була можливість підтримувати постійну поляризацію падаючого випромінювання при тій самій геометрії експерименту. При

поляризації падаючого випромінювання $h_{\omega}||c$ чітко спостерігалася добре виражена потрійна структура (рис. 4.3а). Співставлення спектрів ЕПР, що отримані на різних експериментальних установках при близькому значенні частот (рис. 4.3б), виявило, що ця структура спостерігається при всіх вимірах нижче 21 cm^{-1} , тобто її поява не є апаратним ефектом.

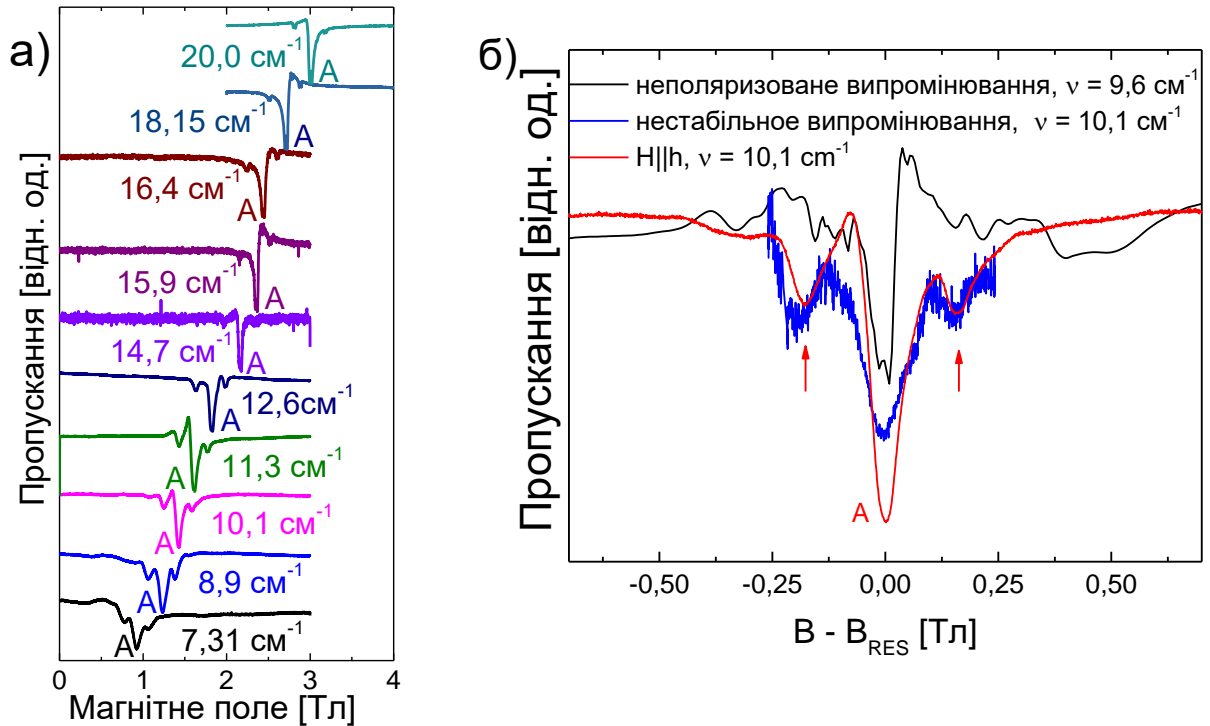


Рис.4.3. (а) Спектри пропускання НВЧ-випромінювання в кристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при $T = 1,5 \text{ K}$, поляризації магнітної складової падаючого випромінювання $h_{\omega}||c$ та орієнтації постійного магнітного поля $H||h_{\omega}$. Літерою “А” позначено пік, що відповідає переходу всередині найнижчого квазідублета з початковим розщепленням $2,3 \text{ cm}^{-1}$ іона Tm^{3+} . (б) Спектри ЕПР, отримані на різних установках при близькому значенні частот.

Інтенсивність основної резонансної лінії не залежить від частоти та майже постійна у всьому діапазоні частот, який використовувався в експерименті. У той же час інтенсивність бічних ліній на нижньому порозі роздільної здатності потрійної структури (при $\nu \sim 7 \text{ cm}^{-1}$) складає близько половини (~ 0.4) інтенсивності центрального піку поглинання, але зменшується з ростом магнітного поля, і на частотах $\nu \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ бічні смуги

зникають. Зміна ширини резонансних ліній та відношення інтенсивностей основного піку та двох його сателітів приведені на рис.4.4.

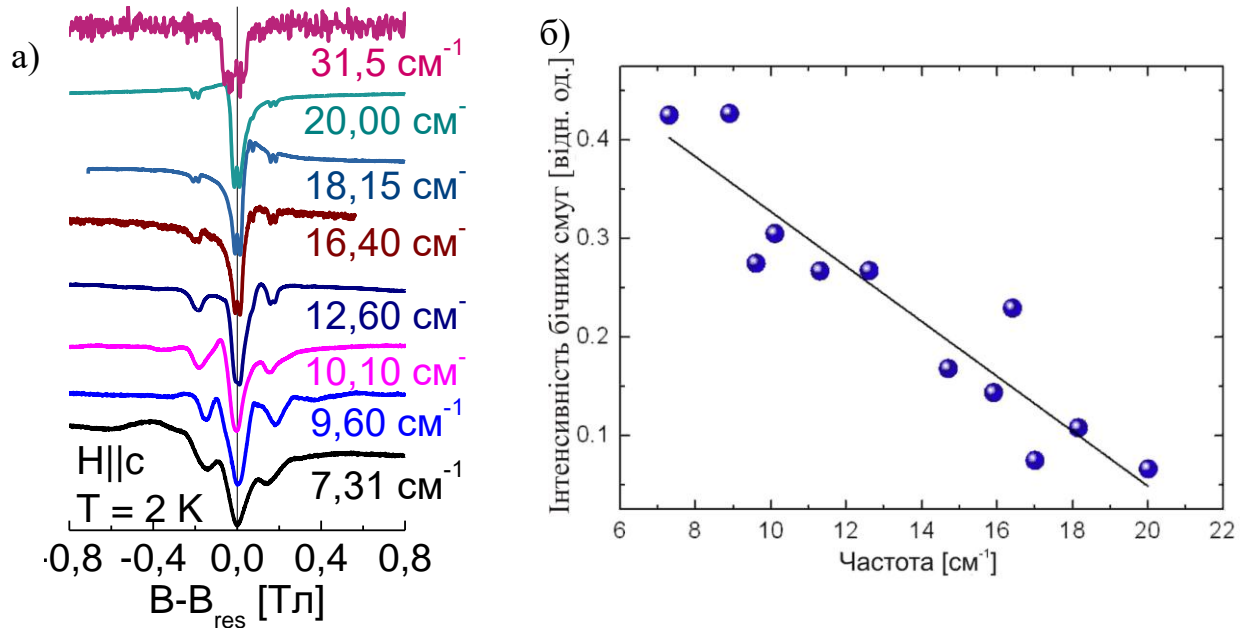


Рис.4.4. а) Спектри пропускання НВЧ-випромінювання в кристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, приведені до нульового магнітного поля. б) Залежність інтенсивності бічних смуг від частоти падаючого випромінювання.

На рис.4.5 представлена частотно-польова залежність (ЧПЗ) основної та бічних резонансних ліній, яка отримана з результатів ГЧ-спектроскопії (см. главу 3) та ЕПР. ЧПЗ основного піка поглинання апроксимується виразом $h\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g\mu_B H)^2}$, та в розглянутої області частот $\nu = 7 - 24 \text{ cm}^{-1}$ має лінійний вигляд. Бічні піки віддалені від основного на майже однакову відстань. Відстань між бічними піками складає приблизно $\Delta H \approx 3,3 \text{ кЭ}$ та $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Таким чином, було встановлено, що спектр резонансних збуджень іона Tm^{3+} у сполуці $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в області частот $\nu = 7 - 21 \text{ cm}^{-1}$ має потрійну структуру. Звертає на себе увагу те, що інтервал частот, в якому чітко спостерігається потрійна структура резонансної лінії, перекривається з областю частот низьколежачих гілок фононного акустичного спектра – пружних зсувних коливань катіонних та аніонних шарів кристала (горизонтальні пунктирні лінії на рис.4.5).

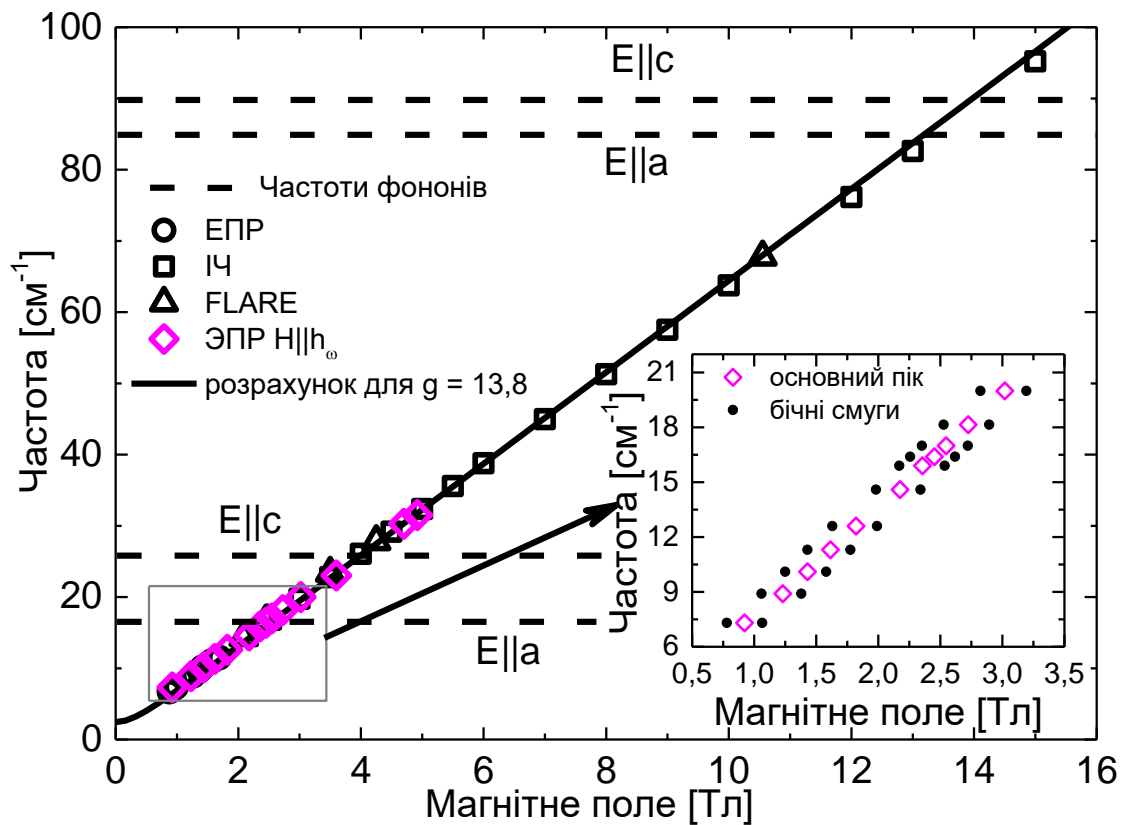


Рис. 4.5. Частотно-польова залежність ліній ЕПР іону Tm^{3+} в кристалі $KTm(MoO_4)_2$. Символи відповідають отриманим експериментальним даним. Суцільна лінія – результат розрахунку за формулою $h\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g\mu_B H)^2}$. На вставці показана ЧПЗ в низькочастотній області. Горизонтальними пунктирними лініями позначено фонони V_{1u} та V_{3u} , що потрапляють в цей діапазон частот.

4.2. Спін-спінові взаємодії в частково впорядкованих ланцюжках іонів Tm^{3+} .

Щодо фізичної причини виникнення потрійної структури резонансної лінії в спектрі поглинання ЕПР кристала $KTm(MoO_4)_2$, слід зазначити наявність подібної структури в спектрах інших речовин зі схожими магнітними і кристалічними властивостями. Наприклад, подібне явище спостерігалось у подвійних цезій-ербієвому молібдаті $CsEr(MoO_4)_2$ [73] та калій-тербієвому вольфраматі $KTb(WO_4)_2$ [42]. Перераховані сполуки мають

квазіодновимірну магнітну структуру: рідкісноземельні іони в оточенні кисневих октаедрів утворюють ланцюжки, слабо зв'язані один з одним (Таблиця 4.1).

Таблиця 4.1. Магнітні характеристики кристалів $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ та $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$

	$\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ [73]	$\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ [42]	$\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$
Основний мультиплет	$^4 I_{15/2}$	$^7 F_6$	$^3 H_6$
Відстань між найближчими іонами R^{3+}	$\delta = 3.96 \text{ \AA}$	$\delta = 4.07 \text{ \AA}$	$\delta = 3.95 \text{ \AA}$
Максимальний g-фактор	$g = 19.2$	$g = 13.3$	$g = 13.95$
Константа взаємодії найближчих іонів	$J \approx 2.97 \text{ K}$	$J = 2.5 \text{ K}$	$J = 1.54 \text{ K}$
Константа диполь-дипольної взаємодії	$J_d \approx 1.85 \text{ K}$	$J_d \approx 1.6 \text{ K}$	$J_d \approx 0.98 \text{ K}$
Константа обмінної взаємодії	$J_{ex} \approx 1.1 \text{ K}$	$J_{ex} \approx 0.9 \text{ K}$	$J_{ex} \approx 0.6 \text{ K}$
Відстань між бічними сателітами резонансної лінії	$\Delta H \approx 4.6 \text{ kOe}$	$\Delta H \approx 5.6 \text{ kOe}$	$\Delta H \approx 3.3 \text{ kOe}$
Початкове розщеплення	$\Delta = 0$	$\Delta \approx 0.7 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta = 2.3 \text{ cm}^{-1}$
Температура магнітного впорядкування	$T_N = 0.84 \text{ K}$	$T_N = 0.7 \text{ K}$	—

Взаємодії між іонами в ланцюжках є непрямую обмінною та дипольною антиферромагнітного типу. У сполуках з подібною магнітною структурою перехід в упорядкований стан відбувається при дуже низьких температурах (менше 1 К). Експерименти проводилися при температурах, коли кристали перебували в парамагнітному стані, але з сильними кореляціями в ланцюжках і наявністю в них ближнього порядку. Ланцюжки можна представити у вигляді поперемінних кластерів різної довжини $\dots\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\dots$ з антиферромагнітним упорядкуванням всередині кластерів. Границі між кластерами мають вигляд $\dots\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\dots$ та $\dots\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$. При цьому, через велику різницю g-факторів в різних напрямках систему можна вважати ізінговою (гранично легковісною). В $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ «легка» вісь паралельна напрямку ланцюжків, а у випадку $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ – перпендикулярна йому.

Гамільтоніан Ізінга для магнітного ланцюжка має вигляд [176]:

$$\hat{H} = -g_c \mu_B \sqrt{H^2 + \Delta^2} \sum_n S_n^z - \frac{1}{2} \sum_{n,k} J_{ck} S_n^z S_{n+k}^z \quad (4.1)$$

де Δ – величина початкового розщеплення, g_c – g-фактор спектроскопічного розщеплення, S^z – проекція ефективного спіну на вісь z, J_c – константа спін-спінової взаємодії. Вісь z спрямована вздовж легкої вісі (та напрямку магнітних ланцюжків), індекс k нумерує найближчих сусідів виділеного іона.

Сценарій появи потрійної структури резонансної лінії викладено в роботі [40] (див. також [73]). У першому наближенні можна враховувати взаємодію тільки з найближчими іонами вздовж ізінгових ланцюжків. У цьому випадку стають можливими чотири конфігурації іона Tm^{3+} з його двома сусідами: $\uparrow\uparrow\uparrow(1)$, $\downarrow\uparrow\downarrow(2)$, $\uparrow\uparrow\downarrow(3)$, $\downarrow\uparrow\uparrow(4)$. У конфігураціях (3) та (4) вплив сусідів компенсується, і взаємодія між ними не впливає на частоту переходів. Ці дві конфігурації утворюють центральний пік на резонансній кривій. Конфігурації (1) і (2) відповідають за появу низько- і високопольових

піків. Враховуючи зв'язок спіну з магнітним моментом $S^z = -M / g_c \mu$, знаходимо ефективне поле, яке діє на центральний іон в конфігураціях (1) і (2): $h_{ef} = \pm J / g_c \mu$. Таким чином, знаючи інтервал між піками $\Delta H = 2h_{ef}$, параметр спин-спінової взаємодії найближчих іонів можна визначити з виразу $J_c = \Delta H g_c \mu / 2$. Оскільки експериментальна величина розщеплення між сателітами складає 3,3 кЕ, можна зробити висновок, що сумарна взаємодія найближчих іонів Tm^{3+} складає близько 1,54 К. Оцінка величини дипольного внеску в магнітну взаємодію дає значення $J_d = 2g_c^2 \mu^2 S^2 / \delta^3 \approx 0.98 K$. Таким чином, константа обмінної взаємодії складає близько $J_{ex} = J - J_d \approx 0.6 K$.

Як видно з таблиці, зазначені сполуки мають схожі магнітні властивості. Нажаль, потрійна структура резонансних ліній у кристалах $CsEr(MoO_4)_2$ та $KTb(WO_4)_2$ досліджувалась тільки на окремих частотах, тоді як для $KTm(MoO_4)_2$ дослідження проведено у широкому діапазоні частот, який охоплює всю область існування додаткових резонансних ліній. Встановлено, що такі лінії спостерігаються тільки в інтервалі частот мікрохвильового випромінювання $\nu = 7 - 21 \text{ см}^{-1}$. При більш низьких частотах через збільшення ширини лінії потрійна структура розмивається в одну спільну лінію. Поблизу нижньої межі існування потрійний структури інтенсивності піків близькі до співвідношення 0,5-1-0,5. Це подібно до ситуації при дещо вищих температурах, де всі рівні однаково заселені. Але оскільки центральний пік утворюється при резонансі двох конфігурацій $\uparrow\uparrow\downarrow$ та $\downarrow\uparrow\uparrow$, то його інтенсивність повинна бути в два рази більшою, ніж інтенсивність бічних ліній. У нашому випадку відстань між бічними лініями $\Delta H \approx 3,3 K$ і початкове розщеплення квазідублету $\Delta = 2,3 \text{ см}^{-1}$ ($\approx 2,7 K$) добре відповідають температурам $\approx 2 K$, при яких проводились виміри. Це пояснює низькочастотну границю залежності на рис.4.4б: на більш низьких частотах відбувається збільшення ширини резонансної лінії і бічні сателіти стають нерозрізненними. Оскільки при збільшенні величини магнітного поля розщеплення резонансних ліній практично не змінюється, можна було б

очікувати, що співвідношення інтенсивностей центрального піка і бокових ліній буде зберігатися. Але з експерименту встановлено, що інтенсивності бічних ліній швидко зменшуються. Цей факт суперечить сценарію, який зазвичай використовується для пояснення структури резонансної лінії. Більш того, як впливає з експериментів [177], в полі близько 1 Тл, спрямованого вздовж «легкої вісі», кристали $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ намагнічуються майже до насичення. При цьому, з переважною ймовірністю повинна утворюватися конфігурація $\uparrow\uparrow\uparrow(1)$, й, відповідно, максимальну інтенсивність повинна мати бічна високочастотна лінія. Таким чином, пояснення структури піків, яке використане в літературі для опису природи виникнення потрійної структури поблизу високочастотній границі області її існування, не узгоджується з експериментом. Спочатку складна структура резонансної лінії, з наявністю у неї супутників поблизу центрального піку (рис.4.1), інтерпретувалася як прояв зв'язку електронних збуджень іонів Tm^{3+} з коливаннями кристалічної ґратки. Дійсно, в області існування потрійної структури знаходяться низькочастотні зони акустичних зсувних коливань катіонних та аніонних шарів. Границі цих зон відмічено на рис.4.5 горизонтальними пунктирними лініями. Сильна магніто-дипольна взаємодія може призводити до збільшення інтенсивностей деяких ліній ЕПР, але тільки на частотах, які відповідають частотам фононів. Однак виміри в більш широкому діапазоні показали, що потрійна структура зберігається також за межами діапазону частот акустичних резонансів. Не підтвердилося також і припущення, що структури ліній поглинання ускладнюються на частотах НВЧ-випромінювання, близьких до частот фононів. У той же час була виявлена залежність інтенсивності бічних ліній від частоти НВЧ-випромінювання. Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать на користь механізму утворення бічних смуг, пов'язаного з магнітною взаємодією між іонами Tm^{3+} в магнітних ланцюжках (спін-кластерного резонансу), меншою мірою, в низькочастотній області існування потрійної структури. Проте, поведінка

додаткових резонансних ліній, яка спостерігається у великих магнітних полях, не описується цим механізмом.

Висновки

1. Виявлена потрійна структура резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $KTm(MoO_4)_2$ в діапазоні частот спостереження $7-21\text{ см}^{-1}$ в магнітних полях $0,8-3,2\text{ Тл}$. При зростанні зовнішнього магнітного поля інтервал між піками не змінюється, але амплітуди супутників центральної лінії спадають.
2. Появу додаткових ліній в спектрі ЕПР монокристалу $KTm(MoO_4)_2$ інтерпретовано в рамках моделі кластерного резонансу. Оцінена константа взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} , яка дорівнює $J \approx 1,54\text{ К}$.

РОЗДІЛ 5 ПРОЯВИ СПІНОВИХ КОРЕЛЯЦІЙ В МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

У попередньому розділі було проведено дослідження резонансних властивостей подвійного калій-тулієвого молібдату $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ з сильною анізотропією магнітних властивостей. Цікаво зробити порівняння досліджених властивостей з властивостями іншої рідкісноземельної сполуки, анізотропія спін-спінової взаємодії якої має менш виражений характер. Таким об'єктом було обрано ербієвий алюмоборат $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ з тригональною кристалічною структурою.

Цей вибір було зроблено з наступних причин. По-перше, в оптичному спектрі іона Er^{3+} в монокристалічному $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ поряд з основними лініями поглинання спостерігалися додаткові лінії [43]. Появу цих ліній можна інтерпретувати як прояв спін-спінової взаємодії між іонами ербію. Якщо в допованому ербієм монокристалі $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ існує спін-спінова взаємодія між іонами Er^{3+} , то в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ вона повинна мати ще більш суттєвий прояв. По-друге, спектроскопічні дослідження монокристалу $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ показали, що величини g -фактора основного дублета іона Er^{3+} , які виміряні вздовж тригональної осі та перпендикулярно до неї, складають 1,4 та 9,5 відповідно [43]. Величини констант кристалічного поля в допованому ербієм монокристалі $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ близькі до відповідних значень у $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Тому можна очікувати, що значення g -фактора основних дублетів кристалів $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ та $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ також близькі за величиною. Таким чином, можна припустити, що анізотропія спін-спінової взаємодії у $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ буде менш виражена, ніж у $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$.

Спинові кореляції між іонами Er^{3+} можуть проявлятися також в теплових властивостях кристала $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Як зазначалося вище, в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, найнижчим станом іона Tm^{3+} є квазидублет, а в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ найнижчим станом іона Er^{3+} – крамерсов дублет. Тому внесок у

теплоємність, пов'язаний зі спін-спіновою взаємодією між рідкісноземельними іонами, простіше визначити в ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, ніж у подвійному калій-тулієвому молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$.

У цьому розділі проведено дослідження спін-спінової взаємодії між іонами Er^{3+} в монокристалічному $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ методом ЕПР, а також вивчено внесок цієї взаємодії у питому теплоємність кристала.

5.1. Дослідження спектрів ЕПР у $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

При дослідженні спектрів ЕПР використовувалась тільки перпендикулярна поляризація НВЧ випромінювання. Представлені в роботі спектри були отримані при температурі зразка 4,2 К в частотному діапазоні 40 – 120 ГГц при різних орієнтаціях зовнішнього магнітного поля H в площині ac , де a – кристалографічна вісь другого порядку, а напрямок осі c співпадає з тригональною віссю кристала.

В $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ основним мультиплетом іона Er^{3+} є $^4I_{15/2}$ зі спіном $S = 3/2$, $L = 6$, $J = 15/2$. Основний дублет розщепленого кристалічним полем мультиплету віддалений від першого збудженого дублету на $\sim 46 \text{ см}^{-1}$ [76]. В спектрі ЕПР кристала $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, допованого ербієм, спостерігалася лише одна лінія поглинання, яка відповідає переходам між рівнями основного дублету [43]. Тому при дослідженні резонансних властивостей кристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ можна припустити, що результат буде подібним.

Дійсно, в спектрі ЕПР іона Er^{3+} монокристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ спостерігається інтенсивна лінія, яка відповідає переходам між рівнями найнижчого дублету (рис. 5.1). На частоті $\nu = 69.00$ ГГц величина магнітного поля резонансу H_r складає в цьому випадку близько 30 кЕ при $H \parallel c$ і близько 5 кЕ при $H \parallel a$ (рис. 5.1a). Однак, крім основної лінії, на представлених спектрах спостерігається додаткова лінія, яка має набагато меншу інтенсивність: чітко видно локальний максимум інтенсивності поблизу 14 кЕ

при $H||c$, та 2 кЕ при $H||a$. Рис. 5.1б ілюструє зміну спектру ЕПР на частоті $\nu = 61,03$ ГГц при відхиленні магнітного поля H від осі a ($H \perp c$) аж до $H||c$.

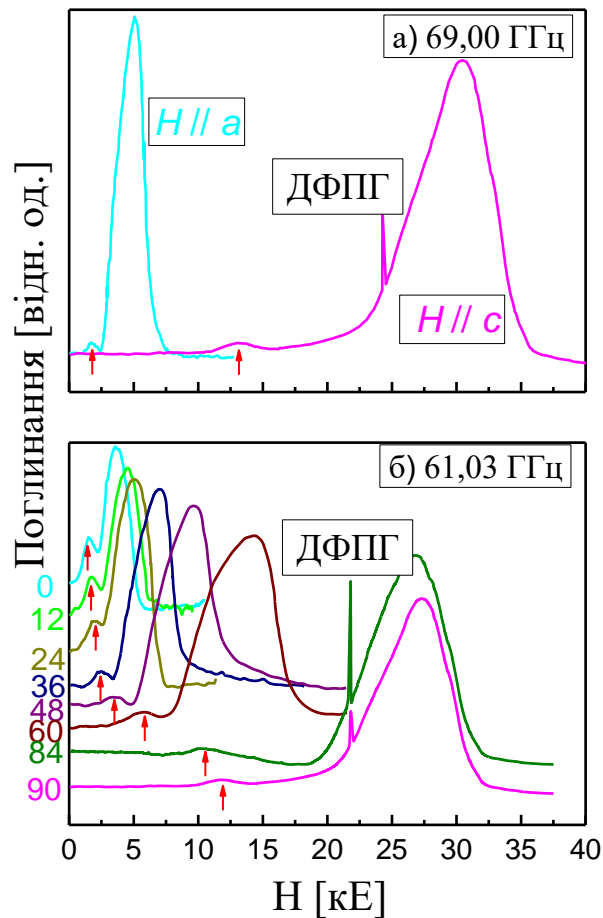


Рис. 5.1. Спектри ЕПР іона Er^{3+} в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$, отримані при $T = 4,2$ К. (а) Зовнішнє магнітне поле H спрямоване вздовж осі c та вздовж осі a , частота $\nu = 69,00$ ГГц. Для зручності представлення результатів, криву спектра, отриману при $H||a$, збільшено по осі ординат відносно кривої, отриманої при $H||c$. (б) Спектри, виміряні при різних напрямках магнітного поля H в площині ac на частоті $\nu = 61,03$ ГГц. Цифрами зліва позначено величину кута (в градусах) між напрямком поля H та віссю a . Стрілки вказують на положення максимумів додаткової лінії поглинання. Вузькі лінії поглинання відповідають сигналу від еталонного зразка – діфенілпікрілгідразіла (ДФПГ).

На всіх спектрах спостерігається локальний максимум інтенсивності, зберігається одиночна структура обох ліній і не спостерігається ознак їх

перетину. Збільшення кута між напрямком поля H і віссю a призводить до збільшення резонансного поля H_r , як для основної так і додаткової лінії.

На підставі експериментальних даних в діапазоні частот 25-120 ГГц і магнітних полів до 40 кЕ було побудовано частотно-польові залежності ЕПР іона Er^{3+} в монокристалічному $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при орієнтації H вздовж та перпендикулярно осі c . Їх представлено на рис. 5.2. Слід зазначити, що додаткова лінія, на відміну від основної, має ненульове початкове розщеплення. Екстраполяція даних до $H = 0$ дає значення цього розщеплення близько 7 ГГц при $H \parallel c$, і близько 20 ГГц при $H \parallel a$.

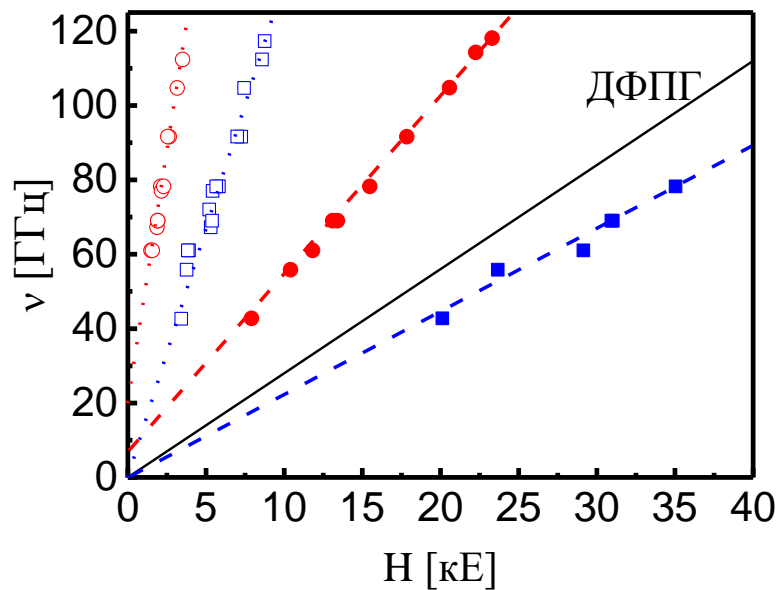


Рис.5.2. Частотно-польові залежності спектру ЕПР іона Er^{3+} в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при $T=4,2$ К для $H \parallel c$ (\blacksquare, \bullet) та $H \parallel a$ (\square, \circ). Квадратами позначено положення основної резонансної лінії, кружками – додаткової. Для порівняння суцільною прямою лінією показана залежність ДФПГ (g -фактор дорівнює 2).

По нахилу кривих $\nu(H_r)$ були визначені величини g -фактора основної і додаткової ліній для обох орієнтацій H . При $H \parallel c$ величина g -фактора g_{\parallel} основної лінії складає близько 1,6, а додаткової лінії – близько 3,4. При $H \parallel a$ величина g -фактора g_{\perp} основної лінії складає близько 9,5, а додаткової – близько 19,6. Таким чином, для обох орієнтацій зовнішнього магнітного поля g -фактор додаткової лінії перевищує g -фактор основної майже в два

рази. Отримані значення g -фактора основної лінії добре узгоджується з результатами, які отримані для допованого ербієм монокристалічного $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($g_{\parallel} \approx 1,4$, $g_{\perp} \approx 9,5$) [43].

Додаткове дослідження спектра ЕПР іона Er^{3+} в монокристалічному $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ на частоті 29,87 ГГц показало наступне (рис. 5.3).

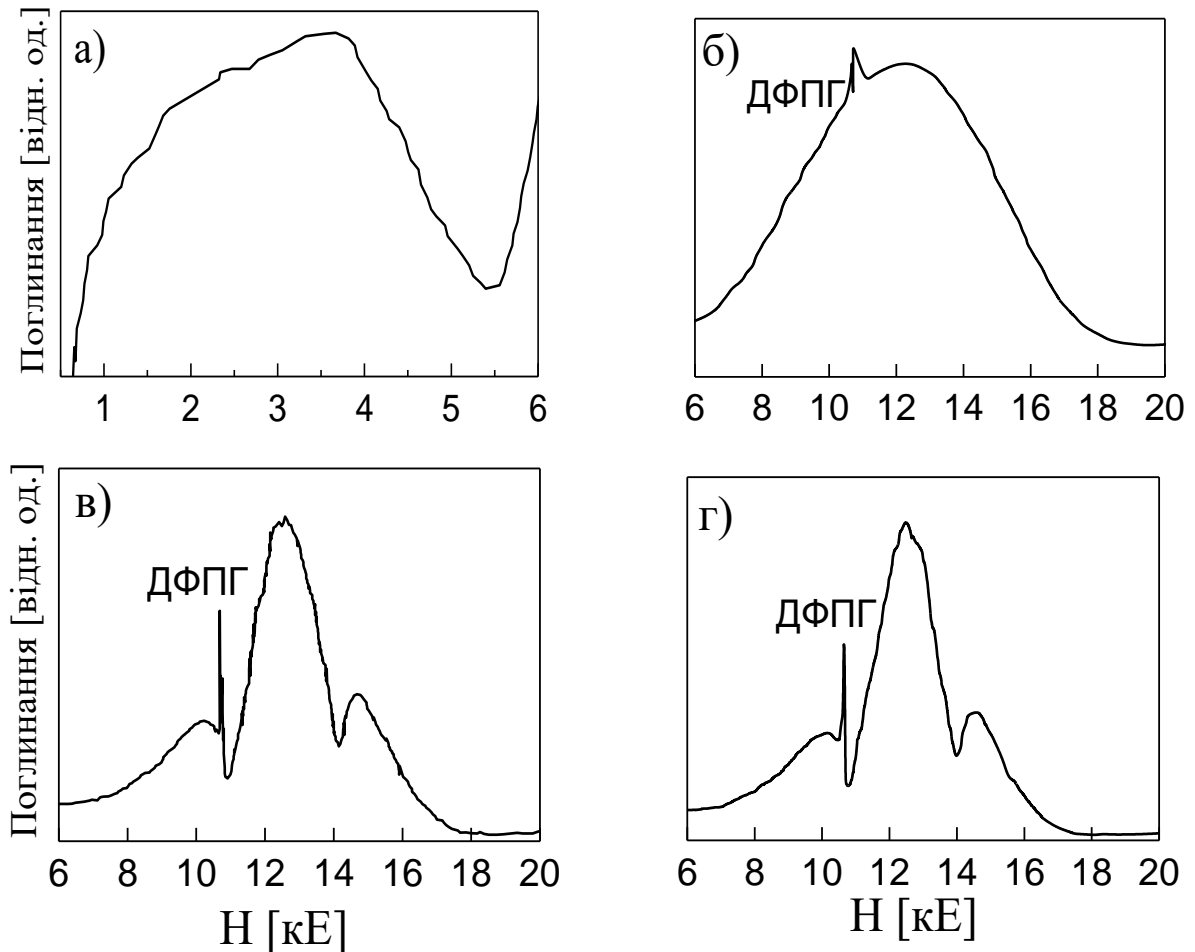


Рис.5.3. Спектри поглинання ЕПР іона Er^{3+} в монокристалічному $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, при $T=4,2$ К на частоті $\nu=29,87$ ГГц. Рис. (а, б) – зовнішнє магнітне поле H спрямовано вздовж кристалографічної осі c , (в) H відхилено в площині ac на 2° від осі c , (г) на 5° від осі c . Для зручності порівняння результатів інтенсивність додаткової лінії (а) збільшена по відношенню к інтенсивності основної лінії (б-г). Вузькі лінії на рис. (б-г) відповідають сигналу від еталонного зразка діфенілпікрілгідрозила (ДФПГ).

При вимірах спектра вздовж осі c спостерігалася широка основна лінія. При $H \parallel c$ в спектрі ЕПР було виявлено додаткову лінію слабкої інтенсивності

в малих магнітних полях (рис. 5.3а), і основну інтенсивну лінію в широкому інтервалі (приблизно від 6 до 18 кЕ) більш високих полів (рис. 5.3б). Однак було виявлено, що при деякому слабкому (від 2° до 8°) відхиленні зовнішнього магнітного поля H від напрямку c в тому ж інтервалі полів (6 – 18 кЕ) замість однієї широкої лінії спостерігається три більш вузьких лінії різної інтенсивності. Цей експериментальний факт ілюструють спектри, представлені на рис. 5.3 (в) та рис. 5.3 (г). Видно, що максимумами інтенсивності бічних ліній розташовані нижче максимуму інтенсивності центральної лінії і відстоять від нього приблизно на 2,2 кЕ кожен. При збільшенні кута відхилення магнітного поля H від осі c інтенсивності бічних ліній зменшуються по відношенню до центральної, і при кутах, більших за 8° , бічні лінії не спостерігаються. Можливо, в певних умовах експерименту спостереження окремих піків вдається здійснити внаслідок різниці у кутових залежностях інтенсивностей центральної та бічних ліній.

Таким чином, в спектрах ЕПР монокристала $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ поряд зі слабо інтенсивною додатковою лінією була виявлена потрійна структура основної лінії, подібна до тієї, що спостерігається у подвійному калій-тулієвому молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$. Причина появи додаткових ліній в спектрі ЕПР $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ – виникнення спін-спінових кореляцій між іонами Er^{3+} , подібно тому, як в $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ за появу потріпної структури резонансної лінії відповідає спін-спінова взаємодія між іонами Tm^{3+} . Якщо в подвійному калій тулієвому молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ кожен іон Tm^{3+} має два найближчих сусіда, то в ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ іон Er^{3+} – шість найближчих сусідів. Найближчі іони Er^{3+} формують ефективні поля, які можуть бути спрямовані вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля або проти нього, що призводить до появи бічних ліній в потріпній структурі спектра ЕПР при невеликому відхиленні магнітного поля від тригональної осі в напрямку осі другого порядку. Крім того, спін-спінова взаємодія знімає заборону на переходи з правилом добору $\Delta M_j^z = \pm 2$, які є причиною появи слабкої лінії.

5.2. Питома теплоємність кристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Температурна залежність питомої теплоємності C монокристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представлена на рис.5.4.

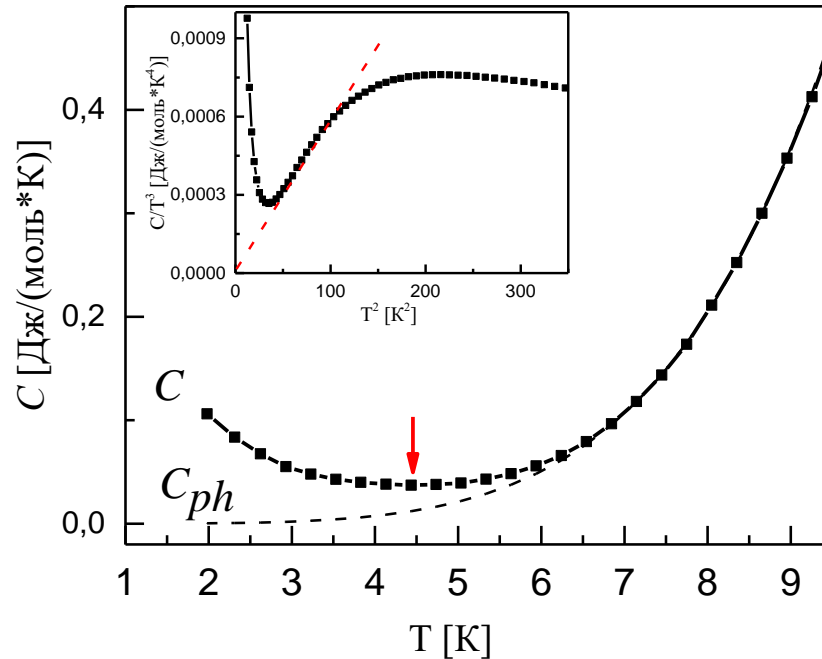


Рис.5.4. Температурна залежність питомої теплоємності $C(T)$ кристала $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, яка отримана у відсутності зовнішнього магнітного поля (суцільна лінія). Стрілкою позначено мінімальне значення $C(T)$. Переривчастою лінією показано фононний внесок в теплоємність, розрахований за формулою 5.1. Значення коефіцієнтів a та b для розрахунку фононного внеску C_{ph} визначені відповідно по нахилу переривчастої прямої та її відсіченню від осі ординат на залежності $C/T^3(T^2)$, яка представлена на вставці.

Як видно з рисунка, підвищення температури зразка, починаючи від 2 К, призводить спочатку до зниження теплоємності, яка досягає мінімуму при $T \approx 4,5$ К. Лише при $T \geq 4,5$ К величина C починає збільшуватися зі зростаючою інтенсивністю при нагріванні зразка. Оскільки іон Er^{3+} є кramerсовим, така поведінка залежності $C_m(T)$ явно вказує на існування магнітного внеску в теплоємність зразка при низьких температурах.

За результатами спектроскопічних досліджень $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ було встановлено [76], що основний дублет розщепленого кристалічним полем мультиплету $^4I_{15/2}$ рідкісноземельного іона знаходиться на досить великій відстані від першого збудженого дублета, яка становить $\sim 46 \text{ см}^{-1}$. Тому при обговоренні поведінки теплоємності в області досить низьких температур можна знехтувати внеском, пов'язаним з аномалією Шоттки. Таким чином, магнітну складову C_m питомої теплоємності можна визначити шляхом віднімання з експериментальних даних C фононної частини питомої теплоємності C_{ph} . Для опису поведінки останньої використано рівняння [178]:

$$C_{ph} = aT^3 + bT^5 \quad (5.1)$$

Розрахункові коефіцієнти $b=5,84847 \cdot 10^{-6}$ та $a=2,41755 \cdot 10^{-5}$ були визначені з залежності $C/T^3(T^2)$, представленої на вставці рис.5.4, по нахилу переривчастої прямої та її відсіченню на осі ординат відповідно. Величина C_{ph} майже ідеально збігається з величиною C при $T \geq 7 \text{ К}$. При більш низьких температурах присутня ненульова магнітна складова питомої теплоємності $C_m = C - C_{ph}$, температурна залежність якої представлена на рис.5.5.

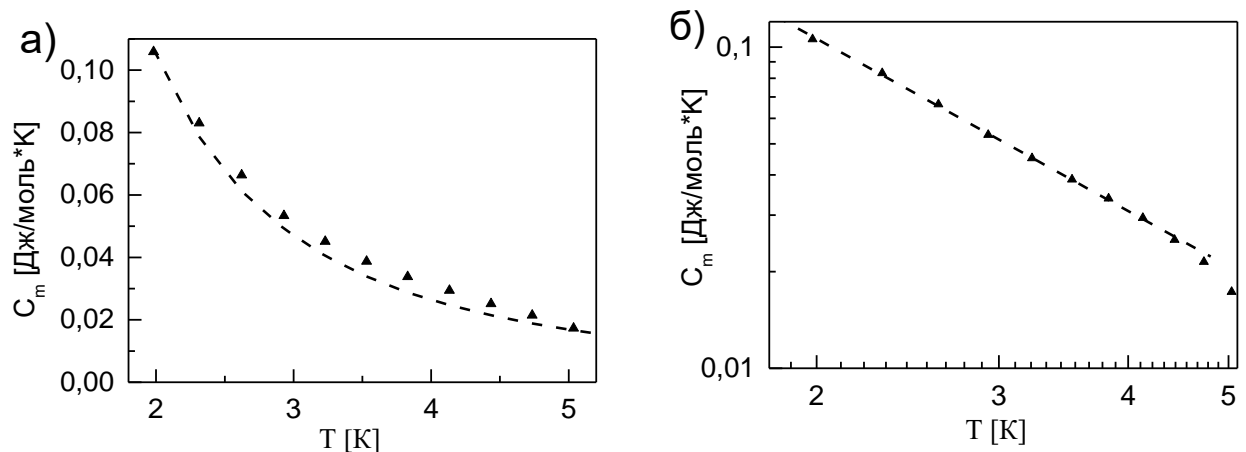


Рис. 5.5. Температурна залежність магнітного внеску C_m в питому теплоємність кристалу $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в лінійному (а) та логарифмічному (б) масштабах. Символом \blacktriangle позначено різницю $C - C_{ph}$. Результати розрахунку відповідно рівняння (5.5) представлено на (а) переривчастою лінією.

Величина C_m знижується при збільшенні температури, і при $T > 7$ К не перевищує похибку експерименту. Залежність магнітного внеску в питому теплоємність $C_m(T)$ в інтервалі температур від 2 до 4,5 К добре описується функцією $1/T^{1,78}$, яка є близькою до залежності $1/T^2$ (рис.5.5б) (показник ступеню $C_m(T) \sim 1/T^{1,78}$ був знайдений з кута нахилу переривчастої прямої на рис.5.5б). Подібна залежність характерна для кристалів із взаємодіючими магнітними іонами при температурах, що є вищими за температуру магнітного впорядкування.

5.3. Спін-спінова взаємодія в ербієвому алюмобораті.

Для оцінки, чи відповідає отримана залежність $C_m(T)$ даним ЕПР-спектроскопії, розглянемо найпростіший випадок, коли магнітна підсистема кристала являє собою сукупність кластерів, кожен з яких складається з пари взаємодіючих рідкісноземельних іонів. При низьких температурах можна враховувати тільки найнижчий дублет, оскільки інші рівні рідкісноземельного іона відокремлені від нього великою енергетичною щільністю і тому слабо заселені. Запишемо гамільтоніан пари ефективних спінів $S = 1/2$ (надалі для стислості – просто спінів) у зовнішньому магнітному полі, спрямованому уздовж осі z , у вигляді

$$\hat{H}_0 = J_x S_1^x S_2^x + J_y S_1^y S_2^y + J_z S_1^z S_2^z - g_z \mu_B H_z (S_1^z + S_2^z) \quad (5.2)$$

де $S_{1,2}^{x,y,z}$ – оператори проєкцій спину 1 або 2 відповідно, $J_{x,y,z}$ – величини констант спін-спінової взаємодії, μ_B – магнетон Бора, g_z – величина ефективного g -фактора для пар, а H_z – величина проєкції зовнішнього магнітного поля. При $J_x = J_y = J_z$ анізотропія відсутня. Позитивний знак J відповідає антиферомагнітному, а від'ємний – феромагнітному типу взаємодії. Власні значення гамільтоніану при $\mathbf{H} \parallel z$ дорівнюють

$$E_{1,2} = -(J_z/4) \pm (J_x + J_y)/4; \quad E_{3,4} = (J_z/4) \pm [(g_z \mu_B H_z)^2 + (J_x - J_y)^2/16]^{1/2}. \quad (5.3)$$

Енергія E_2 у випадку ізотропної взаємодії відповідає синглетному стану пари з повним спіном $S = 0$, а енергії $E_{1,3,4}$ – триплетному стану пари з повним спіном $S = 1$ та проєкціями повного спіну, які дорівнюють 0, 1 та -1 відповідно. Очевидно, що в процесі вимірів ЕПР мають місце переходи з $\Delta S_z = 1$ для пар з частотами

$$h\nu_1 = \left| \left[(g_z \mu_B H_z)^2 + (J_x + J_y)^2 / 16 \right]^{1/2} + (J_z / 2) - (J_x + J_y) / 4 \right|$$

та

$$h\nu_2 = \left| \left[-(g_z \mu_B H_z)^2 + (J_x - J_y)^2 / 16 \right]^{1/2} + (J_z / 2) - (J_x + J_y) / 4 \right|. \quad (5.4)$$

Це відповідає величинам початкового розщеплення $\Delta_z = (J_z - J_y) / 2$ та $(J_z - J_x) / 2$. Вирази для частотно-польових залежностей спектра ЕПР вздовж напрямків x та y можна визначити шляхом циклічної заміни індексів (z, x, y) на (y, z, x) та (x, y, z) .

Розрахуємо магнітну складову питомої теплоємності одного моля іонів у випадку, коли парні кластери займають увесь об'єм зразка. Для випадку $H = 0$ отримаємо:

$$C_m = \frac{R}{32T^2 \left[\text{ch}\left(\frac{J_x + J_y}{4T}\right) + \exp\left(-\frac{J_z}{2T}\right) \text{ch}\left(\frac{J_x - J_y}{4T}\right) \right]^2} \left([J_x + J_y]^2 - \exp\left(-\frac{J_z}{T}\right) [J_x - J_y]^2 + 2 \exp\left(-\frac{J_z}{2T}\right) [(J_x^2 + J_y^2 + 2J_z^2) \text{ch}\left(\frac{J_x + J_y}{4T}\right) \text{ch}\left(\frac{J_x - J_y}{4T}\right) - (J_x^2 - J_y^2) \text{sh}\left(\frac{J_x + J_y}{4T}\right) \text{sh}\left(\frac{J_x - J_y}{4T}\right) + 2J_z(J_x + J_y) \text{sh}\left(\frac{J_x + J_y}{4T}\right) \text{ch}\left(\frac{J_x - J_y}{4T}\right) - 2J_z(J_x - J_y) \text{sh}\left(\frac{J_x - J_y}{4T}\right) \text{ch}\left(\frac{J_x + J_y}{4T}\right)] \right) \quad (5.5)$$

де: R – універсальна газова стала.

На рис. 5.5(a) представлені результати розрахунку $C_m(T)$ за формулою (5.5) при $J_{yz} = 0,92$ К, $J_x = 0$ К. Розрахунок добре відповідає $C_m = C - C_{ph}$. Однак при порівнянні розрахунку, отриманого за формулою (5.5) з різницею $C - C_{ph}$ слід взяти до уваги два чинники. По-перше, кластери можуть займати не весь об'єм зразка, у цьому випадку слід враховувати їх концентрацію, що призведе до зменшення розрахункової величини C_m при фіксованих значеннях J_{xyz} . По-друге, слід врахувати, що в кластерах можуть бути зв'язані більш ніж двох спінів. Тому вказані значення J_{xyz} можна вважати лише грубою оцінкою відповідних констант спін-спінової взаємодії. Очевидно,

подальші дослідження поведінки теплоємності у зовнішньому магнітному полі, а також в області більш низьких температур можуть дати більш точну інформацію щодо спін-спінової взаємодії в ербієвому алюмобораті.

Іон Er^{3+} в досліджуваному монокристалі має чималий магнітний момент. У зв'язку з цим слід взяти до уваги роль дипольної взаємодії в утворенні магнітних кластерів в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Отримане значення енергії цієї взаємодії, наприклад в напрямку осі другого порядку a , становить $(g_{1a}\mu_B)^2/kr^3 \approx 0,24 \text{ К}$ ($r = 5,866 \text{ \AA}$ – найкоротша відстань між іонами ербію [179]). Оскільки порядок цієї величини збігається з величиною J , можна припустити, що магнітодипольна взаємодія між іонами ербію вносить істотний внесок в утворення ближнього магнітного порядку.

Висновки

1. В монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ у спектрах ЕПР виявлена додаткова лінія малої інтенсивності, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії при 4,2 К і потрійна структура основної резонансної лінії при відхиленні зовнішнього магнітного поля H на $2-8^\circ$ від тригональної вісі c кристалу. Встановлено, що додаткові лінії пов'язані з проявом ближнього магнітного порядку в кристалі $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

2. Виявлено магнітний внесок в питому теплоємність $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при низьких температурах. Магнітний внесок в теплоємність описаний в рамках моделі, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію. Проведено оцінку величини взаємодії між іонами Er^{3+} .

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму, а саме: виявлено особливості резонансних властивостей і спин-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і алюмобораті та описано механізми формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах. Основні результати дисертаційної роботи можна сформулювати наступним чином:

1. Виявлена потрійна структура резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $KTm(MoO_4)_2$ в діапазоні частот спостереження $7-21\text{ см}^{-1}$ в магнітних полях $0,8-3,2\text{ Тл}$. При зростанні зовнішнього магнітного поля інтервал між піками не змінюється, але амплітуди супутників центральної лінії спадають. Отримані результати інтерпретовані в рамках моделі кластерного резонансу. Оцінена константа взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} , яка дорівнює $J \approx 1,54\text{ К}$.
2. В монокристалі $ErAl_3(BO_3)_4$ у спектрах ЕПР виявлена додаткова лінія малої інтенсивності, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії при $4,2\text{ К}$ і потрійна структура основної резонансної лінії при відхиленні зовнішнього магнітного поля H на $2-8^\circ$ від тригональної вісі c кристалу. Встановлено, що спостережувані особливості ЕПР спектрів пов'язані з проявом ближнього магнітного порядку в кристалі $ErAl_3(BO_3)_4$.
3. Визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату при низьких температурах. Показано, що температурна залежність магнітного внеску кількісно описується в рамках моделі, що враховує анізотропію спин-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію, та знайдено параметри такої взаємодії.
4. Запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку

закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена. Показано, що така модель якісно описує експериментально отримані інфрачервоні спектри пропускання серії сполук $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). В рамках даної моделі розрахована дисперсія шарових низькочастотних коливальних гілок по всій зоні Бріллюена, визначені пружні константи ґратки, швидкості звуку і частоти раманівських мод і встановлені параметри згасання в таких кристалах.

На завершення хочу висловити свою щирю вдячність усім, хто в той чи інший спосіб сприяв успішному завершенню цієї наукової роботи.

В першу чергу, щира подяка моїм науковим керівникам: кандидату фізико-математичних наук В.А. Бедареву за неймовірне натхнення, тепле відношення та постійну увагу на всіх етапах роботи; також маю нагоду на знак світлої пам'яті висловити подяку моєму першому науковому керівникові – В.І. Кутько, чию роль в моєму науковому становленні важко переоцінити.

Дякую своїм співавторам, насамперед Д.Л. Каменському, О.С. Ковальову, Х.В. Кутько та Д.М. Меренкову за досвідчені поради, неоціненну поміч і дружню підтримку в процесі роботи над дисертацією. Дуже вдячний В.С. Курносову та В.О. Пащенко за плідне обговорення та поради на всіх етапах роботи. Висловлюю подяку співробітникам Лабораторії Сильних Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди) за надану можливість спектроскопічних та резонансних досліджень. Також хочу подякувати Г.А. Звягіній, А.А. Звягіну та О.І. Кривчікову за постійну увагу та підтримку. Не можу не згадати з великою шаною О.Г. Андерса та В.І. Фоміна. Щира вдячність співробітникам відділів магнетизму і оптичних та магнітних властивостей твердих тіл ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за доброзичливість і творчу атмосферу.

Хочу також висловити подяку Н.С. Мисько-Крутік та В.М. Хрустальову за допомогу при редагуванні тексту дисертації та автореферату.

Окрема подяка – академіку Національної академії наук України М.Ф. Харченко, під чиїм впливом проходили усі етапи роботи.

І, нарешті, щиро дякую моїй родині за терпіння та підтримку продовж усієї моєї роботи.

Список використаних джерел

1. Бондарь Н.С. Низкочастотный колебательный спектр кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / Н.С. Бондарь, **С.Н. Попережай**, В.И. Кутько // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 403–406.
2. Interaction of electronic excitations of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, P. Gogoi, H. Engelkamp, J. C. Maan, J. Wosnitza, V. Kut'ko // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89, № 1. – P. 014410-1–014410-5.
3. Низкочастотные упругие колебания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / **С.Н. Попережай**, Н.С. Бондарь, В.И. Кутько, А.С. Ковалев // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №9. – С. 1093–1098.
4. Terahertz lattice dynamics of the alkali rare-earth binary molybdates / S. Poperezhai, P. Gogoi, N. Zubenko, K. Kutko, V.I. Kutko, A.S. Kovalev, D. Kamenskyi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29, № 9. – P. 095402–095407.
5. Особенности электронного парамагнитного резонанса в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, И.А. Гудим // ФНТ. – 2018. – Т. 44, № 8. – С. 1104–1107.
6. Проявление спиновых корреляций в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, А.А. Звягин, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, T Zajarniuk, T. Vasevych, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, И.А. Гудим // ФНТ. – 2019. – Т. 45, № 9. – С. 1217–1222.
7. Poperezhai S.N. Low-energy excitation spectrum of the crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D. Kamenskyi, V.I. Kutko // 19-th Int. Sch.-sem. Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 20-27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 70.
8. Bondar N.S. Low frequency vibrational spectrum of crystal $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / N.S. Bondar, S.N. Poperezhai, V.I. Kutko // 19-th international school-seminar

SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS, September 20–27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 83.

9. Kamenskyi D. Взаимодействие низкоэнергетического электронного возбуждения ионов Tm^{3+} в кристалле $KTm(MoO_4)_2$ с акустическими колебаниями / D. Kamenskyi, **С. Н. Попережай**, В.И. Кутько // 44-я Зимняя Школа ПИЯФ РАН 15-21 марта 2010, тезисы докл. – Россия, Гатчина, 2010 – С. 79.
10. Kut'ko V.I. Nonlinear dynamics of layered Jahn-Teller crystals of rare-earth compounds / V.I. Kut'ko, **S.M. Poperezhai**, N.S. Bondar // Critical Phenomena under Extreme Impact, September 10-13, 2012, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012 – P. 30.
11. Poperezhai S.N. Interaction of low-energy electronic excitation of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in crystal $KTm(MoO_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D.L.Kamensky, V.I.Kut'ko // Proc. SPIE 8455, Metamaterials: Fundamentals and Applications V, – P. 84552Y-1 – 84552Y-10.
12. Poperezhai S.M. Low-energy vibration spectrum of the crystal $CsDy(MoO_4)_2$ / XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of Molecules and Crystals” // **S. M. Poperezhai**, N. S. Bondar, V. I. Kut'ko, September 22-29, 2013, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2013 – P. 117.
13. Non-linear spin lattice dynamic in $KR(MoO_4)_2$ / Dmytro Kamennskyi, **Sergii Poperezhai**, Pappi Gogoi, Hans Engelkamp, Jan C. Maan, Rienk Jongma, Denis Arslanov, Wim J. van der Zande, and Volodymyr Kut'ko // 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves September 14-19, 2014, Abstracts Int. Conf – USA, Tucson, Arizona, 2014 – P. 412.
14. Nonlinear effects of electron-phonon coupling in $MR(MoO_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, K. Kutko, P. Gogoi, D. Arslanov, A.F.G. van der Meer,

- V. Kutko // 11-th International Conference on Research in High Magnetic fields, July 1-4, 2015, book of abstr. – France, Grenoble, 2015 – P. 65.
15. FIR spectra of the binary molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, P. Gogoi, H. Engelkamp, N. Zubenko, **S. Poperezhai** // XXII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 27 – October 4, 2015, book of abstr. – Ukraine, Chynadiyovo, 2015 – P. 103.
 16. Electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai** // V International conference for young scientists “Low Temperature Physics – 2016”, June 6-10, 2016, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016 – P. 33.
 17. Far IR investigations of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Papor Gogoi, Dmytro Kamenskyi // 4th International Symposium Optics & its Applications, July 25-28, 2016, book of abstr. – Armenia, Yerevan-Ashtarak, 2016 – P. 85.
 18. Far IR investigations of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Papor Gogoi, Dmytro Kamenskyi // 4th International Symposium Optics & its Applications, July 25-28, 2016, book of abstr. – Armenia, Yerevan-Ashtarak, 2016 – P. 85.
 19. Terahertz study of the lattice dynamics of the rare-earth binary molybdates $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, **S. Poperezhai**, A.S. Kovalev // XXIII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 20 – 25, 2017, book of abstr. – Ukraine, Kyiv, 2017 – P. 58.
 20. Far IR spectroscopy study of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Bens Bernath, Dmytro Kamenskyi, VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies

- Photonics-ODS 2018, October 2 – 4, 2018, book of abstr. – Ukraine, Vinnytsia, 2018 – P. 258.
21. High frequency EPR study of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S. N. Poperezhai**, K. V. Kutko, D. L. Kamenskyi, A. V. Pronin and A. S. Kovalev // I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" June 9 – 12, 2020, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2020 – P. 54.
22. Акустические кристаллы. Справочник / Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 632 с.
23. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники / Рябцев Н.Г. – М.: Советское радио, 1972. – 384 с.
24. Глобус М.Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / Глобус М.Е., Гринев Б.В – Х.:Акта, 2000. – 408 с.
25. Nakamura S. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light-emitting-diodes / Nakamura S., Senoh M., Mukai T. // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 62, No 19. – P. 2390–2392.
26. Nakamura S. Candela-class high-brightness InGaN/GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes / Nakamura S., Mukai T., Senoh M. // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64, No 13. – P. 1687–1689.
27. Nakamura S. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Laser / Nakamura S S., Perton S., Fasol G. // Springer, Berlin, Germany – 1997. – 216 p.
28. 2.0 W diode-pumped Er:Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser at 1.5–1.6 μm / Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., [et al.] // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89, No 24. – P. 241111-1–241111-3.

29. Red–green–blue generation from a lone dual-wavelength $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ laser / Brenier A., Tu C., Zhu Z., Wu B. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84, No 12. – P. 2034–2036.
30. Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NAB), $\text{Nd}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGAB) and $\text{Nd}:\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGYAB) crystals / Chen X., Luo Z.D., Jaque D., [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13, No 5. – P. 1171–1178.
31. Kaminskii A.A. Ribbon and sheet miniature crystal laser / Kaminskii A.A., S.N. Bagayev // *Quant. Electron.* – 1994. – V. 24, No 12. – P. 1029–1030.
32. Efficient continuous-wave in-band pumped $\text{Nd}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ laser / Pavel Loiko, Esrom Kifle, Josep Maria Serres, [et al.] // *Laser Physics Letters* – 2018. – V. 15, No 6. – P. 065002-1–065002-5.
33. $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$: A novel anisotropic red-emitting material with a layered structure / A. Volokitina, P. Loiko, E. Vilejshikova, [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2018. – V. 762. – P. 786–796.
34. Laser operation of cleaved single-crystal plates and films of $\text{Tm}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ / Pavel Loiko, Anna Volokitina, Josep Maria Serres, [et al.] // *Advanced Solid State Lasers* – 2019, JTU3A.38.
35. Magnetoelectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) / K. C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2012. – V. 400. – P. 032046-1–032045-6.
36. Giant reversible rotating cryomagneto-caloric effect in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ induced by a crystal-field anisotropy / V. Tkáč, A. Orendáčová, E. Čížmár, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V. 92, No 2. – P. 024406-1–024406-5.
37. Э. Ферми. Научные труды / Под редакцией Б. Понтекорво – М: Наука, 1972. – Т. 2. – С. 645–656.

38. Berman G.P. The Fermi-Pasta-Ulam problem: 50 years of progress / G.P. Berman, F.M. Izrailev // *Chaos*. – 2005. – V. 15, No 1. – P. 015104–015121.
39. Pulse propagation in a linear and nonlinear diatomic periodic chain: effects of acoustic frequency band-gap / E. B. Herbold, J. Kim, V. F. Nesterenko, [et al.] // *Acta Mech* – 2009. – V. 205, No 1–4. – P. 85–103.
40. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 1 / Абрагам А., Блини Б. – М.: Мир, 1972. – 652 с.
41. Bleaney B. Dipole-Dipole Interaction in the Rare-Earth Ethylsulphates / Bleaney B., Elliott R., Scovil H. E. D. // *Proc. Phys. Soc* – 1951. – A64. – P. 933–935.
42. Исследование электронного парамагнитного резонанса в синглетном магнетике $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ / К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, А.А. Логинов, Е.Н. Хацько // *ФНТ*. – 2005. – Т. 31, №10. – С. 1130–1141.
43. Optical and magnetic spectroscopy of rare-earth-doped yttrium aluminium borate ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$) single crystals / A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, [et al.] // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2003. – V. 15, No 19. – P. 3323–3331.
44. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. Учебное пособие для вузов / Блистанов А.А. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.
45. Клевцов П.В. Полиморфизм двойных молибдатов состава $\text{Me}^+\text{R}^{3+}(\text{EO}_4)_2$ / Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // *Журн. структурн. химии*. – 1977. – Т. 18, №3. – С. 419–439.
46. Клевцов П.В. Рентгеновское и термографическое изучение двойных молибдатов $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ / Клевцов П.В., Козеева Л.П. // *Изв. АН СССР Неорг. материалы*. – 1968. – Т. 4, №8. – С. 1379–1381.

47. Neutron scattering study of the layered Ising magnet $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / E.N. Khatsko, A. Zheludev, J.M. Tranquada, [et al.] // ФНТ. – 2004. – Т. 30, №2. – С. 184–192.
48. Винокуров В.А. Полиморфизм и кристаллическая структура двойных цезий-редкоземельных молибдатов $\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$ / В.А. Винокуров, П.В. Клевцов // Кристаллография – 1972. – Т. 17, №1. – С. 127–133.
49. Клевцова Р.Ф. Рентгеноструктурные исследования двойного молибдата $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ / Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 177, №6. – С. 1333–1336.
50. Спицын В.И. Новые данные о двойных молибдатах и вольфраматах состава $\text{MeLn}(\text{ЭO}_4)_2$ / В.И. Спицын, В.К. Трунов // Докл. АН СССР – 1969. – Т. 185, №4. – С. 854–855.
51. Кутько В.И. Динамика слоистых ян-теллеровских кристаллов редкоземельных соединений (Обзор) / В.И. Кутько // ФНТ. – 2005. – Т. 31, №1. – С. 3–42.
52. ИК спектры отражения и поглощения в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при кооперативном эффекте Яна–Теллера / В.И. Кутько, Н.М. Нестеренко, Н.С. Зубенко, [и др.] // ФНТ. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 197–207.
53. Кутько В.И. Низкочастотный колебательный спектр $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / В.И. Кутько // ФНТ – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 383–389.
54. Wanklyn B.M. Flux growth of crystals of RKM_2O_8 , R_2MoO_6 and $\text{R}_6\text{MoO}_{12}$ in the systems $\text{R}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ / B.M. Wanklyn and F.R. Wondre // J. Cryst. Growth. – 1978. – V. 43, No 1. – P. 93–100.
55. Hanuza J. Polarized IR and Raman spectra of $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ single crystals, and the ^{92}Mo - ^{100}Mo isotope effect / J. Hanuza, V. V. Fomitsev // J. molec. Struct. – 1980. – V. 66, No 1. – P. 1–24.

56. Hanuza J. Polarized Raman and infrared spectra of a multilayer $KY(MoO_4)_2$ crystal / J. Hanuza, L. Labuda // *J. Raman Spectroscopy*. – 1981. – V. 11, No 4. – P. 231–237.
57. Hanuza J. Polarized i.r. and Raman spectra of orthorhombic $KLn(MoO_4)_2$ crystals ($Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) / J. Hanuza and L. Macalik // *Spectrochimica Acta*. – 1982. – V. 38A, No. I. – P. 61–72.
58. Vibrational Spectra and Force Constants of MoO_4^{2-} and MoS_4^{2-} Containing ^{92}Mo and ^{100}Mo Isotopes / A. Müller, N. Weinstock, N. Mohan, [et al.] // *APPLIED SPECTROSCOPY*. – 1973. – V. 27, No 4. – P. 257–260.
59. Ballman A. A. A New Series of Synthetic Borates Isostructural with the Carbonate Mineral Huntite / A. A. Ballman // *Am. Mineral*. – 1962. – V. 47, No 11–12. – P. 1380–1383.
60. Spectroscopic properties of $ErAl_3(BO_3)_4$ single crystal / Malakhovskii, A. V., Kutsak, T. V., Sukhachev, A. L., [et al.] // *Chemical Physics*. – 2014. – V. 428. – P. 137–143.
61. Crystal structures and comparisons of huntite aluminum borates $REAl_3(BO_3)_4$ ($RE = Tb, Dy$ and Ho) / S. Chong, B. J. Riley, Z. J. Nelson and S. N. Perry // *Acta Cryst*. – 2020. – E76, No 3. – P. 339–343.
62. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005 / T. Damhus, R. M. Hartshorn, and A. T. Hutton, Royal Society of Chemistry, 2005. – 367 p.
63. Macfarlane R. M. “Coherent transient and holeburning spectroscopy of rare earth ions in solids,” in *Spectroscopy of solids containing rare earth ions*, edited by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane / R. M. Macfarlane and R. M. Shelby – North-Holland, Amsterdam, 1987. – P. 51–184.
64. Liu G. “Electronic Energy Level Structure”, in: *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials* / G. Liu – Springer, 2005. – P. 1–94.

65. Dieke G. H. Spectra and Energy levels of Rare Earth Ions in Crystal / Dieke G. H. – Interscience, New York, 1968. – 401 p.
66. Hübner S. Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds / Hübner S., – Academic Press, New York, 1978. – 252 p.
67. Morrison C. A. ‘Spectroscopic Properties of Triply Ionized Lanthanides in Transparent Host Crystals’, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V. 5, editor K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring / Morrison C. A. and Leavitt R. P. – North-Holland, Amsterdam, 1982. – P. 399-444.
68. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths / Wybourne B. G. – Interscience, New York, 1965. – 237 p.
69. Stevens K. W. H. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions / K. W. H. Stevens // Proceedings of the Physical Society. – 1952, Section A 65. – P. 209.
70. Judd B. R. Operator techniques in atomic spectroscopy, V. 963 / B. R. Judd – McGraw-Hill, New York, 1963. – 242 p.
71. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 296 с.
72. Khatsko E. N. Field induced structural phase transition in layered compounds $MR(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$; $R = \text{Er}, \text{Tm}$) / E. N. Khatsko, M. I. Kobets, and J. V. Pereverzev // Ferroelectrics. – 1999. – V. 233, No 1. – P. 93–101.
73. Особенности магнитного резонанса в $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Е. Н. Хацько, Ю. В. Переверзев, М. И. Кобец, [и др.] // ФНТ. – 1995. – Т. 21, №10. – С. 1061–1067.
74. Пшисуха А.М. Особенности спектров парамагнитного поглощения в низкосимметричных калиево-редкоземельных молибдатах при низких

- температурах. Диссертация канд. физ.-мат. наук / Пшисуха А.М. – Харьков 1975. – 152 с.
75. Электронный парамагнитный резонанс редкоземельных ионов Yb^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} в двойных молибдатах и вольфраматах / М.И. Кобец, Е.Н. Хацько, К.Г. Дергачев, П.С. Калинин // ФНТ. – 2010. – Т. 36, №7. – С. 767–775.
76. Malakhovskii A.V. Optical and magneto-optical spectra and electron structure of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, and I.A. Gudim // J. Alloys and Comp. – 2017. – V. 698. – P. 364–374.
77. Кобец М.И. Спектр ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / М.И. Кобец, В.А. Пащенко, Е.Н. Хацько // ФНТ. – 2000. – Т. 26, №4. – С. 370–373.
78. ESR study of the Tm^{3+} ions in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / V. A. Pashchenko, A. G. M. Jansen, M. I. Kobets, [et al.] // PHYSICAL REVIEW B. – 2000. – V. 62, No 2. – P. 1197–1202.
79. Определение низкоэнергетических электронных уровней иона Tm^{3+} в соединении $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / М.И. Кобец, В.В. Курносков, В.А. Пащенко, Е.Н. Хацько // ФНТ. – 1999. – Т. 25, №5. – С. 512–514.
80. Magnetic and thermal properties of the two-level magnetic system, $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / V. A. Pashchenko, V. G. Borisenko, E. N. Khats'ko, [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, No 41. – P. 9693–9703.
81. Кутько В.И. Магнитооптические исследования $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в длинноволновом ИК диапазоне / Кутько В.И., Харченко Ю.Н., Степанов А.А., Нестеренко Н.М // ФНТ. – 1994. – Т. 20, № 4. – С. 361–365.
82. Спектр низкочастотных возбуждений в системе $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2\text{--KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гурскас // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 7. – С. 785–792.

83. Пшисуха А.М. Эффект низкой симметрии в спектре ЭПР иона Er^{3+} в калиево-иттриевом молибдате / А.М. Пшисуха, А.С. Черный, А.И. Звягин // ФНТ. – 1975. – Т. 1, № 4. – С. 473–476.
84. Пшисуха А.М. Особенности спектров ЭПР кристаллов $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ — $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный // ФНТ. – 1976. – Т. 2, № 3. – С. 339–346.
85. Neutron diffraction study on the two-dimensional Ising system $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Slavomír Matáš, Esther Dudzik, Ralf Feyherm, [et al.] // PHYSICAL REVIEW B. – 2010. – V. 82, No 18. – P. 184427-1–184427-8.
86. Ян-теллеровское упорядочение в изинговском магнетике $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, индуцированное внешним магнитным полем / В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько // ФНТ. – 1995. – Т. 21, №4. – С. 441–445.
87. The specific heat of $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ – a quasi-one-dimensional Ising ferromagnet / A. Orendáčová, M. Orendáč, V. Bondarenko, [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10, No 5. – P. 1125–1130.
88. Monte Carlo studies of the magnetic phase diagram of $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$: A dipolar magnet with strong tetragonal distortion / A. Orendáčová, D. Horváth, M. Orendáč, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 65, No 1. – P. 014420-1–014420-8.
89. Андерс А.Г. Диполь-дипольное взаимодействие и магнитное упорядочение в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. 1. Модель дипольного магнетика для $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Андерс А. Г., Волоцкий С. В., Зубков О. Э. // ФНТ. – 1994. – Т. 20, № 2. – С. 131–136.
90. Андерс А.Г. Диполь-дипольное взаимодействие и магнитное упорядочение в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. 2. Фазовые переходы в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, наведенные внешним магнитным полем / Андерс А. Г., Волоцкий С. В., Зубков О. Э. // ФНТ. – 1994. – Т. 20, № 2. – С. 137–141.

91. Хацько Е.Н. Магнитные свойства низкоразмерного изинговского магнетика $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Е.Н. Хацько, А.С. Черный, А.И. Каплиенко // ФНТ. – 1993. – Т. 19, № 11. – С. 1218–1223.
92. Кобец М.И. Последовательность структурных фазовых превращений, индуцированных внешним магнитным полем в ян-теллеровском эластике $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / Кобец М.И. // ФНТ. – 2000. – Т. 26, №1. – С. 96–99.
93. Кутько В.И. Кооперативный эффект Яна-Теллера в сегнето-эластике $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, индуцированный внешним магнитным полем / Кутько В.И., Пащенко В.А., Кобец М.И. // ФНТ. – 1993. – Т. 19, №12. – С. 1354–1356.
94. Переверзев Ю.В. Структурный переход, индуцируемый магнитным полем в кристалле с сильной анизотропией g-тензора редкоземельных ионов / Ю.В. Переверзев // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 3. – С. 289–292.
95. Логинов А.А. Индуцированный магнитным полем фазовый переход в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. Вибронная модель / А.А. Логинов // ФНТ. – 2002. – Т. 28, №10. – С. 1056–1064.
96. Mihailović D. Antiferrodistortive structural phase transition in the Jahn-Teller system DyKMo_2O_8 : I Raman scattering and infrared absorption studies. / D. Mihailović, J. F. Ryan and M. C. K. Wiltshire // J. Phys. C: Solid State Phys. –1987. – V. 20, No 20. – P. 3047–3061.
97. Mihailović D. Antiferrodistortive structural phase transition in the Jahn-Teller system DyKMo_2O_8 : II Magnetic field dependence / D. Mihailović and J. F. Ryan // J. Phys. C: Solid State Phys. –1987. – V. 20, No.20. – P. 3063–3073.
98. Низкотемпературный фазовый переход в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, вызванный кооперативным эффектом Яна-Теллера / Звягин А.И., Стеценко Т.С., Юрко В.Г., Вайшнорас Р.А. // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 17, №4. – С. 190-193.
99. Исследование низкоэнергетических состояний $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в области низкотемпературного фазового перехода с помощью длинноволновой

- инфракрасной спектроскопии / Багуля В.А., Звягин А.И., Кутько В.И., Скоробогатова И.В. // ФНТ. – 1988. – Т. 14, №11. – С. 1218–1222.
100. Optical and Radiospectroscopic Studies of Antiferroelastic Phase Transition in $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / Bagulya V.A., Zvyagin A.I., Kut'ko V.I., [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1990. – V. 110, No 1. – P. 21–34.
101. Песчанский А. В. Исследование структурного фазового перехода в монокристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ методом рамановского рассеяния света / Песчанский А. В. // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 11. – С. 1647–1656.
102. Observation of spontaneous ferriquadrupolar order in $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / A. A. Zvyagin, K. Kutko, D. Kamenskyi, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2018. – V. 98, No 6. – P. 064406-1–064406-5.
103. Симметричный анализ структурного фазового перехода в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.А. Степанов, В.Д. Филь // ФНТ. – 1990. – Т. 16, № 8. – С. 1064–1070.
104. The magnetic, spectroscopic and thermal properties of KDyMo_2O_8 / A.H. Cooke, M.M. Davidson, N.J. England, [et al.] // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1976. – V. 9, No 20. – P. L573–L578.
105. Хацько Е.Н. Спин-ориентационные фазовые переходы и магнитная структура низкоразмерного неколлинеарного изинговского магнетика $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / Хацько Е.Н., Черный А.С., Каплиенко А.И. // ФНТ. – 1994. – Т. 20, № 10. – С. 1029–1033.
106. Zagvozdina Ja.I. Absorption spectra peculiarities at the Jahn-Teller ordering in $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / Ja.I. Zagvozdina, N.M. Nesterenko, Yu.N. Kharchenko // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 239, No 1. – P. 197–204.
107. Leask M. J. M. Antiferrodistortive Jahn-Teller ordering in $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ / M. J. M. Leask, O. S. Tropper, and M. L. Wells // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1981. – V. 14, No 24. – P. 3481–3498.

108. Харченко Ю.Н. Разрушение антиферродисторсионного ян-теллеровского упорядочения в кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в магнитном поле: образование промежуточной фазы / Ю.Н. Харченко // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 4. – С. 394–399.
109. Спонтанная несоразмерная кристаллическая фаза в ян-теллеровском кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$? / Н. Ф. Харченко, Ю. Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран // ФНТ. – 1998. – Т. 24, № 9. – С. 915–919.
110. Спектроскопическое исследование низкоэнергетических состояний системы $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2 - \text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ / Кутько В.И., Скоробогатова И.В., Багуля В.А., [и др.] // ФНТ. – 1991. – Т. 17, № 8. – С. 1023–1029.
111. Возвратный низкотемпературный фазовый переход в «орбитальном нематике» / М. П. Колодяжная, К. Р. Жеков, И. В. Билыч, [и др.] // ФНТ. – 2017. – Т. 43, №11. – С. 1600–1608.
112. Ельчанинова С.Д. Влияние фазового перехода в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ на электронный спектр иона Dy^{3+} / С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин // ФНТ. – 1983. – Т. 9, № 11. – С. 1200–1206.
113. Хацько Е.Н. Энергетический спектр $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в окрестностях структурного фазового перехода / Хацько Е.Н., Черный А.С. // ФНТ. – 1981. – Т. 7, № 8. – С. 1048–1052.
114. Хацько Е.Н. Магнитный фазовый переход в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ – кристаллах с сильным анизотропным взаимодействием / Хацько Е.Н., Черный А.С. // ФНТ. – 1985. – Т. 11, № 5. – С. 540–543.
115. ЭПР в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и особенности структуры магнитоупорядоченной фазы этого кристалла / Андерс А.Г., Бондаренко В.С., Фегер А., Орендачева А. // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 9. – С. 1042–1046.
116. Stefányi P. The influence of a magnetic field on the heat capacity of $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / P. Stefányi, A. Orendáková, A. Feher // Phys. Stat. Sol. (b). – 1988. – V. 150, No 1. – P. K63–K66.

117. Низкотемпературный структурный фазовый переход в цезиево-диспрозиевом молибдате / А.И. Звягин, С.Д. Ельчанинова, Т.С. Стеценко, [и др.] // ФНТ. – 1975. – Т. 1, № 1. – С. 79–82.
118. Исследование структурного фазового перехода в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ по фононным спектрам / Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, В.И. Кутько, А.И. Звягин // Препринт 26-82, ФТИНТ АН Украины, Харьков (1982).
119. Ельчанинова С.Д. Рентгенографическое исследование коэффициентов теплового расширения в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, З.А. Казей // ФНТ. – 1982. – Т. 8, № 3. – С. 303–308.
120. Ельчанинова С.Д. Влияние магнитного поля на температуру структурного фазового перехода в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, Ю.Г. Литвиненко // ФТТ. – 1980. – Т. 22, № 10. – С. 3171–3172.
121. Пелих Л.Н. Низкотемпературный фазовый переход в $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ / Л.Н. Пелих, А.И. Звягин // ФТТ. – 1978. – Т. 20, №6. – С. 1912.
122. Влияние примеси Gd^{3+} на спектры комбинационного рассеяния света в слоистом Cs-Dy двойном молибдате / В.И. Фомин, В.П. Гнездилов, В.В. Ерёмченко, Н.М. Нестеренко // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 4. – С. 266–268.
123. Комбинационное рассеяние света в слоистых ромбических двойных молибдтатах / Гнездилов В.П., Ерёмченко В.В., Нестеренко Н.М., Фомин В.И. // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68, №3. – С. 557.
124. Maczka M. Temperature-dependent Raman scattering spectra of $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ / M. Maczka, S. Kojima, J. Hanuza // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61, No 5. – P. 735–742.
125. Hanuza J. Vibrational properties of $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ crystals for light rare earth ions from lanthanum to terbium / J. Hanuza, L Macalik, K. Hermanowicz // Journal of Molecular Structure. – 1994. – V. 319. – P. 17–30.

126. Jackson J. D. Classical electrodynamics, 3ed. / J. D. Jackson – JOHN WILEY & SONS. INC., United States of America, 1999. – 832 p.
127. Christy A.A. Modern fourier transform infrared spectroscopy / Christy, A. A., Ozaki, Y. and Gregoriou, V. G. – New York: Elsevier, 2001. – 376 p.
128. Griffiths, P.R. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. / Griffiths, P. R. and De Haseth, J. A. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007. – 560 p.
129. The High Field Magnet Laboratory at Radboud University Nijmegen / S. A. J. Wieggers, P. C. M. Christianen, H. Engelkamp, [et al.] // J. Low Temp. Phys. – 2010. – V. 159, No 1–2. – P. 389–393.
130. High-field ESR study of the dimerized-incommensurate phase transition in the spin-Peierls compound CuGeO_3 / S. A. Zvyagin, J. Krzystek, P. H. M. van Loosdrecht, [et al.] // Physica B. – 2004. – V. 346-347. – P. 1-5.
131. Kamenskyi D. Electron spin resonance studies of frustrated quantum spin systems, Ph.D. thesis / D. Kamenskyi – TU Dresden, Germany, 2012. – 121 p.
132. Pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy powered by a free-electron laser / S. Takahashi, L. C. Brunel, D. T. Edwards, [et al.] [et al.] // Nature. – 2012. – V. 489. – P. 409–413.
133. Phase cycling with a 240 GHz, free electron laser-powered electron paramagnetic resonance spectrometer / D. T. Edwards, Y. Zhang, S. J. Glaser, [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – No 15. – P. 5707–5719.
134. Takahashi S. Cavity dumping of an injection-locked free-electron laser / S. Takahashi, G. Ramian, and M. S. Sherwin // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95, No 23. – P. 234102-1–234102-3.
135. Morley G. A. multifrequency high-field pulsed electron paramagnetic resonance/electron-nuclear double resonance spectrometer / G. Morley,

- L. Brunel, and J. van Tol // *Rev. Sci. Instrum.* – 2008. – V. 79, No 6. – P. 064703-1–064703-5.
136. Influence of waveguide dispersion on short-pulse free electron laser detuning curves / V. Zhaunerchyk, D. Oepts, R. T. Jongma, and W. J. van der Zande // *Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams.* – 2012. – V. 15, No 5. – P. 050701-1–050701-6.
137. Realization of the Nijmegen Terahertz FEL / R. Jongma, A. van Roij, R. Lof, [et al.], in *Proceedings of FEL 2009 (2009)*, V. 170, P. 435-438.
138. Multimode dynamics in a short-pulse THz free electron laser / R. Chulkov, V. Goryashko, D. D. Arslanov, [et al.] // *Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams.* – 2014. – V. 17, No 5. – P. 050703-1–050703-9.
139. Wijnen F. J. P. A simple optical spectral calibration technique for pulsed THz sources / F. J. P. Wijnen, G. Berden, and R. T. Jongma // *Opt. Express.* – 2010. – V. 18, No 25. – P. 26517–26524.
140. Developments at the High Field Magnet Laboratory in Nijmegen / J. Perenboom, J. Maan, M. van Breukelen, [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* – 2013. – V. 170, No 5–6. – P. 520–530.
141. Shuvaev A. Spectroscopic study of manganites with magnetoelectric coupling, Ph.D. thesis / A. Shuvaev, University of Würzburg, Germany, 2012. – 142 p.
142. Quantum Design. Physical Property Measurement System, Heat Capacity Option User's Manual / Quantum Design –San Diego, 1999.
143. Crystallization of trigonal (Tb,Er)(Fe,Ga)₃(BO₃)₄ phases with hantite structure in bismuth trimolybdate-based fluxes / L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya // *Crystallogr. Rep.* – 2005. – V. 50, No 1. – S97–S99.

144. Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology / Tonouchi M. // *Nature photonics*. – 2007. V. 1, No 2. – P. 97–105.
145. The interaction between Terahertz radiation and biological tissue / S.W. Smye, J.M. Chamberlain, A.J. Fitzgerald, E. Bery // *Phys. Med. Biol.* – 2001. – V. 46, No 9. – P. R101–R112.
146. Using Terahertz Pulse Spectroscopy to Study the Crystalline Structure of a Drug: A Case Study of the Polymorphs of Ranitidine Hydrochloride / Taday P.F., Bradley I.V., Arnone D.D., Pepper M. // *J. Pharm. Sei.* – 2003. – V. 92, No 4. – P. 831–838.
147. Far-infrared vibrational modes of polycrystalline saccharides / Upadhy P.C., Shen Y.C., Davies A.G., Linfield E.H. // *Vib. Spectr.* – 2004. – V. 35, No 1–2. – P. 139–143.
148. An introduction to medical imaging with coherent terahertz frequency radiation / Fitzgerald A.J., Bery E., Zinovev N.N., [et al.] // *Phys. Med. Biol.* – 2002. – V. 47, No 7. – P. R67–R84.
149. Brun M. A. Terahertz imaging applied to cancer diagnosis / Brun M. A. // *Phys. Med. Biol.* – 2010. – V. 55, No 16. – P. 4615–4623.
150. Крыгин И. М. Обмен через поле фононов между редкоземельными крамерсовыми ионами под давлением / И. М. Крыгин, А. Д. Прохоров // *ЖЭТФ*. – 1984. – Т. 86, №2. – С. 590–596.
151. Таюрский Д. А. Обнаружение связанных 4f-электрон-фононных возбуждений в ван-флековском парамагнетике TmES в высоких магнитных полях / Д. А. Таюрский, М. С. Тагиров // *Письма в ЖЭТФ*. – 1998. – Т. 67, №12. – С. 983–987.
152. Тагиров М.С. Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в сильных магнитных полях (Обзор) / Тагиров М.С., Таюрский Д.А. // *ФНТ*. – 2002. – Т. 28, №3. – С. 211–234.

153. Liang W. X. Observing (non)linear lattice dynamics in graphite by ultrafast Kikuchi diffraction / W. X. Liang, G. M. Vanacore, and A. H. Zewail // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2014. – V. 111, No 15. – P. 5491–5496.
154. Russell F.M. Evidence for moving breathers in a layered crystal insulator at 300 K / F.M. Russell, J.C. Eilbeck // Europhys. Lett. – 2007. – V. 78, No 1. – P. 10004-1–10004-5.
155. Овчинников А.А. Локализованные долгоживущие колебательные состояния в молекулярных кристаллах / Овчинников А.А. // ЖЭТФ. – 1970. – Т. 57, №1. – С. 263–270.
156. Flach S. Discrete breathers – Advances in theory and applications / S. Flach, A.V. Gorbach // Phys. Rep. – 2008. – V. 467, No 1. – P. 1–116.
157. Campbell D.K. Localizing energy through nonlinearity and discreteness / D.K. Campbell, S. Flach, Yu.S. Kivshar // Physics Today. – 2004. – V. 57, No 1. – P. 43–49.
158. Discrete breathers in one-dimensional diatomic granular crystals / N. Boechler, G. Theocharis, S. Job, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V. 104, No 24. – P. 244302-1–244302-4.
159. Observation of intrinsically localized modes in a discrete low-dimensional material / B. I. Swanson, J. A. Brozik, S. P. Love, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82, No 16. – P. 3288–3291.
160. Schwarz U. T. Experimental Generation and Observation of Intrinsic Localized Spin Wave Modes in an Antiferromagnet / U. T. Schwarz, L. Q. English, A. J. Sievers // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 83, No 1. – P. 223–226.
161. Multiferroic Behavior in Elemental Selenium below 40 K: Effect of Electronic Topology / A. Pal, S. N. Shirodkar, S. Gohil, [et al.] // Sci. Rep. – 2013. – V. 3. – P. 2051-1–2051-7.

162. Rotation of terahertz radiation due to phonon-mediated magnetoelectric coupling in chiral selenium / Anirban Pal, Sharmila N. Shirodkar, Prathamesh Deshmukh, [et al.] // PHYSICAL REVIEW B. – 2018. – V. 98, No 23. – P. 235141-1–235141-8.
163. Kuzkin V. A. Ballistic resonance and thermalization in the Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou chain at finite temperature / Kuzkin V. A. and Anton M. Krivtsov // Phys. Rev. E. – 2020. – V. 101, No 4. – P. 042209-1–042209-6.
164. Анизотропия низкотемпературных колебательных характеристик на примере теплопроводности сегнетоэластика CsDy(MoO₄)₂ / С.В. Старцев, Э.Е. Андерс, А.И. Звягин, [и др.] // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, №3. – С. 772–777.
165. Quasi-Low-Dimensional Effects in Vibrational Characteristics of 3D-Crystals / S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, A.M. Kosevich and E.S. Syrkin // Phys. Low. Dim. Struct. – 1995. – No 10/11. – P. 209–220.
166. Kosevich A.M. Peculiar Features of Phonon Spectra of Low-Dimensional Crystals / A.M. Kosevich, E.S. Syrkin, and S.B. Feodosyev // Phys. Low. Dim. Struct. – 1994. – No 3. – P. 47–51.
167. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки / А.М. Косевич – Харьков, Вища школа, 1988 – 304 с.
168. Пейн Г. Физика колебаний и волн / Г. Пейн – Москва, Мир, 1979 – 389 с.
169. Малые колебания. 1. Линейные колебания, Учебно – методическое пособие / А.С.Ковалёв, Е.В.Езерская, З.А.Майзелис, Т.С.Чебанова – Харьков, ХНУ им. В.Н.Каразина, 2014. – 110 с.
170. Elastic properties of CsDy_{1-x}Gd(Eu)_x(MoO₄)₂ in the region of structural phase transitions / G.A. Zvyagyna, S.V. Zherlitsyn, V.D. Fill, and A.A. Gurskas // Ferroelectrics. – 1990. – V. 110, No 1. – P. 35–39.

171. Kuzmenko A. B. Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra / Kuzmenko A. B. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2005. – V. 76, No 8. – P. 083108-1–083108-9.
172. Звягина Г.А. Прямое наблюдение проявления магнитоупругой связи в низкоразмерном виртуальном сегнетоэластике / Г.А. Звягина, А.А. Звягин // *ФНТ.* – 2000. – Т. 26, №5. – С. 482–493.
173. Ландау Л.Д. Курс теоретической физики. Учебное пособие для вузов в 10 томах. Том 1. Механика / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц – Москва, Наука, 1965. – 204 с.
174. Muneyuki Date. Spin-Cluster Resonance in $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Muneyuki Date and Mitsuhiro Motokawa // *Phys. Rev. Lett.* – 1966. – V. 16, No 24. – P. 1111–1114.
175. Резонансные свойства квазиодномерного изинговского магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах / М. И. Кобец, Е. Н. Хацько, В. А. Пащенко, [и др.] // *ФНТ.* – 2002. – Т. 28, №12. – С. 1251–1259.
176. Кессель А. Р. Магнитный резонанс изинговских магнетиков / А. Р. Кессель, Г. О. Берим – М.: Наука, 1982. – 147 с.
177. Experimental study of magnetocaloric effect in the two-level quantum system $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / R. Tarasenko, V. Tkáč, A. Orendáčová, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter.* – 2018. – V. 536. – P. 450-453.
178. Tari A. Specific Heat of Matter at Low Temperatures / A. Tari – Imperial College Press, London. – 2003. – 339 p.
179. Sváb E. Neutron diffraction structure study of Er and Yb doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / E. Sváb, E. Beregi, M. Fábíán, Gy. Mészáros // *Optical Materials.* – 2012. – V. 34, No 8. – P. 1473–1476.

ДОДАТОК А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бондарь Н.С. Низкочастотный колебательный спектр кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / Н.С. Бондарь, **С.Н. Попережай**, В.И. Кутько // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 403–406.
2. Interaction of electronic excitations of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, P. Gogoi, H. Engelkamp, J. C. Maan, J. Wosnitza, V. Kut'ko // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89, № 1. – P. 014410-1–014410-5.
3. Низкочастотные упругие колебания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / **С.Н. Попережай**, Н.С. Бондарь, В.И. Кутько, А.С. Ковалев // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №9. – С. 1093–1098.
4. Terahertz lattice dynamics of the alkali rare-earth binary molybdates / **S. Poperezhai**, P. Gogoi, N. Zubenko, K. Kutko, V.I. Kutko, A.S. Kovalev, D. Kamenskyi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29, № 9. – P. 095402 – 095407.
5. Особенности электронного парамагнитного резонанса в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, И.А. Гудим // ФНТ. – 2018. – Т. 44, № 8. – С. 1104–1107.
6. Проявление спиновых корреляций в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, А.А. Звягин, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, T Zajarniuk, T. Vasevych, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, И.А. Гудим // ФНТ. – 2019. – Т. 45, № 9. – С. 1217–1222.
7. **Poperezhai S.N.** Low-energy excitation spectrum of the crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D. Kamenskyi, V.I. Kutko // 19-th Int. Sch.-sem. Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 20-27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 70.
8. Bondar N.S. Low frequency vibrational spectrum of crystal $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / N.S. Bondar, **S.N. Poperezhai**, V.I. Kutko // 19-th international school-

- seminar SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS, September 20–27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 83.
9. Kamenskyi D. Взаимодействие низкоэнергетического электронного возбуждения ионов Tm^{3+} в кристалле $KTm(MoO_4)_2$ с акустическими колебаниями / D. Kamenskyi, **С. Н. Попережай**, В.И. Кутько // 44-я Зимняя Школа ПИЯФ РАН 15-21 марта 2010, тезисы докл. – Россия, Гатчина, 2010 – С. 79.
 10. Kut'ko V.I. Nonlinear dynamics of layered Jahn-Teller crystals of rare-earth compounds / V.I. Kut'ko, **S.M. Poperezhai**, N.S. Bondar // Critical Phenomena under Extreme Impact, September 10-13, 2012, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012 – P. 30.
 11. **Poperezhai S.N.** Interaction of low-energy electronic excitation of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in crystal $KTm(MoO_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D.L.Kamensky, V.I.Kut'ko // Proc. SPIE 8455, Metamaterials: Fundamentals and Applications V, – P. 84552Y-1 – 84552Y-10.
 12. **Poperezhai S.M.** Low-energy vibration spectrum of the crystal $CsDy(MoO_4)_2$ / XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of Molecules and Crystals” // **S. M. Poperezhai**, N. S. Bondar, V. I. Kut'ko, September 22-29, 2013, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2013 – P. 117.
 13. Non-linear spin lattice dynamic in $KR(MoO_4)_2$ / Dmytro Kamennskyi, **Sergii Poperezhai**, Pappi Gogoi, Hans Engelkamp, Jan C. Maan, Rienk Jongma, Denis Arslanov, Wim J. van der Zande, and Volodymyr Kut'ko // 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves September 14-19, 2014, Abstracts Int. Conf – USA, Tucson, Arizona, 2014 – P. 412.
 14. Nonlinear effects of electron-phonon coupling in $MR(MoO_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, K. Kutko, P. Gogoi, D. Arslanov, A.F.G. van der Meer, V. Kutko // 11-th International Conference on Research in High Magnetic fields, July 1-4, 2015, book of abstr. – France, Grenoble, 2015 – P. 65.

15. FIR spectra of the binary molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, P. Gogoi, H. Engelkamp, N. Zubenko, **S. Poperezhai** // XXII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 27 – October 4, 2015, book of abstr. – Ukraine, Chynadiyovo, 2015 – P. 103.
16. Electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai** // V International conference for young scientists “Low Temperature Physics – 2016”, June 6-10, 2016, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016 – P. 33.
17. Far IR investigations of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Sergii Poperezhai, Khrystyna Kutko, Papor Gogoi, Dmytro Kamenskyi // 4th International Symposium Optics & its Applications, July 25-28, 2016, book of abstr. – Armenia, Yerevan-Ashtarak, 2016 – P. 85.
18. THz study of electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, B. Bernáth, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai**, O. Kovalev // XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals”, August 27 – September 1, 2016, book of abstr. – Estonia, Tartu, 2016 – P. 63.
19. Terahertz study of the lattice dynamics of the rare-earth binary molybdates $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, **S. Poperezhai**, A.S. Kovalev // XXIII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 20 – 25, 2017, book of abstr. – Ukraine, Kyiv, 2017 – P. 58.
20. Far IR spectroscopy study of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Bens Bernath, Dmytro Kamenskyi, VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018, October 2 – 4, 2018, book of abstr. – Ukraine, Vinnytsia, 2018 – P. 258.

21. High frequency EPR study of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S. N. Poperezhai**, K. V. Kutko, D. L. Kamenskyi, A. V. Pronin and A. S. Kovalev // I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" June 9 – 12, 2020, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2020 – P. 54.

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

- XLIV Зимня Школа Петербургского института ядерной физики РАН, Гатчина. Секция Физики Конденсированного Состояния ФКС (28 февраля – 5 марта 2010, С.-Петербург, Россия).
- International Conference “Correlation Optics” (September 12 – 16, 2011, Chernivtsi, Ukraine).
- International Conference “Critical Phenomena under Extreme Impact” (September 10 – 13, 2012, Kharkiv, Ukraine).
- XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 22 – 29, 2013, Beregove, Ukraine).
- 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (September 14 – 19, 2014, USA, Tucson, Arizona).
- The sixth international workshop on Optical Terahertz Science and Technology (March 8 – 13, 2015, San Diego, California, USA).
- 11th International Conference on Research in High Magnetic Fields (July 1 – 4, 2015, Grenoble, France).
- XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo, Ukraine).
- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (June 6 – 10, 2016, Kharkiv, Ukraine).
- 4th International Symposium Optics & its Applications (July 25 – 28, 2016, Yerevan-Ashtarak, Armenia).
- XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals” (August 27 – September, 2016, Tartu, Estonia).
- XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 20 – 27, 2017, Kyiv, Ukraine).

- VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018 (October 2 – 4, 2018, Vinnytsia, Ukraine).
- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (August 25-30, 2019, Odesa, Ukraine).
- I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" (June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine).