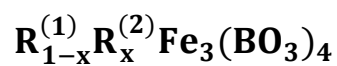


На правах рукописи



ГУДИМ ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА

Тригональные мультиферроики семейства хантитов



**(раствор-расплавная технология выращивания монокристаллов
и комплексная характеристика)**

01.04.11 – физика магнитных явлений

Автореферат на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Красноярск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Безматерных Леонард Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Муковский Яков Моисеевич

доктор физико-математических наук
Флеров Игорь Николаевич

Ведущая организация: ФГОУВПО "Московский
Государственный
Университет им. М.В. Ломоносова"

Защита состоится _____ 2012 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН в конференц-зале.

Адрес: 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики СО РАН.

Автореферат разослан _____ 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

д. ф.м.н.



Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В решении проблемы магнетизма и магнитоэлектрических взаимодействий в структурах с квазинизкомерным распределением магнитных катионов в последнее десятилетие большое значение приобрели исследования на тригональных монокристаллах редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr \div Er$). В этих нецентросимметричных монокристаллах с относительно простой структурой типа природного минерала хантита квазиодномерность и строгая однопозиционность в распределении катионов, как в подсистеме железных ионов, так и в подсистеме редкоземельных ионов сочетаются с существованием, по крайней мере, двух параметров порядка – магнитного и электрического. Взаимодействие подсистем существенно зависит от свойств редкоземельного катиона и это порождает разнообразие в характере антиферромагнитного упорядочения, перестройке магнитной структуры во внешнем поле и сопровождающей её магнитоэлектрической поляризации.

Комплексные экспериментальные исследования на монокристаллах этого семейства, в целом, дают ценную информацию для углубления представлений о микроскопической картине магнитоэлектрической поляризации структур с квазиодномерным распределением магнитных катионов.

Полномасштабное изучение магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств монокристаллов редкоземельных ферроборатов потребовало совершенствования технологий их выращивания.

Основные цели данной работы:

Реализация единого подхода к синтезу монокристаллов тригональных редкоземельных ферроборатов – мультиферроиков со структурой хантита – с использованием новых растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута.

Основные задачи исследования:

– Используя прямое фазовое зондирование раствор-расплавной системы $Bi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3 - Fe_2O_3 - R_2O_3$ ($R = Y, Pr \div Er$), найти области стабильности тригональных фаз $RFe_3(BO_3)_4$ и изучить фазовые превращения при переходе раствора-расплава в состояние равновесия.

– Для растворов-расплавов, в которых тригональные фазы $RFe_3(BO_3)_4$ являются высокотемпературными и кристаллизуются в достаточно широких температурных интервалах, определить параметры кристаллизации (ширину метастабильной зоны, концентрационную зависимость температуры насыщения).

– Исследуя влияние физико-химических факторов на процесс кристаллизации тригональных фаз $RFe_3(BO_3)_4$, выяснить условия устойчивого роста монокристаллов в приповерхностной зоне растворов-расплавов.

– На основе полученных данных разработать технологии выращивания тригональных монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr \div Er$) для комплексного изучения их свойств как мультиферроиков.

– Характеризуя свойства выращенных монокристаллов по результатам, выполненных на них физических экспериментов, провести сравнение характера антиферромагнитного упорядочения, особенностей перестройки магнитных структур и магнитоупругой связи для монокристаллов с существенно различными проявлениями магнитоэлектрической поляризации.

Научная новизна.

Отражая научную новизну исследований по кристаллообразованию в растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута, выделим разделы, посвященные поиску областей стабильности тригональных редкоземельных ферроборатов, фазовой динамике лабильных состояний и устойчивости кристаллизации тригональных фаз. Впервые получены данные о растворах-расплавах с широкими температурными интервалами стабильности тригональных фаз $RFe_3(BO_3)_4$, обнаружено, что их переход в состояние равновесия с этими фазами может происходить с первичным образованием и последующим растворением смежных равновесных фаз. С учетом этого «эффекта неравновесности» возможен выбор условий, обеспечивающих устойчивую кристаллизацию только тригональной фазы в приповерхностной зоне раствора-расплава.

Именно эти результаты сыграли определяющую роль в разработке прогрессивных технологий группового выращивания монокристаллов, как при спонтанном зарождении, так и на затравках.

На монокристаллах, выращенных по разработанным технологиям, выполнены приоритетные эксперименты по исследованию фазовых переходов, магнитных структур, магнитоупругих взаимодействий и магнитоэлектрической поляризации.

В разделе, относящемся к характеристике выращенных монокристаллов как мультиферроиков, проявление магнитоэлектрической поляризации рассматривается в связи с особенностями перестройки магнитных структур при изменениях температуры и внешнего магнитного поля.

Положения, выносимые на защиту:

Выработан единый подход к выращиванию монокристаллов тригональных мультиферроиков со структурой хантита.

Определены:

– Метастабильность, фазовая динамика лабильных состояний и области стабильности тригональных фаз $RFe_3(BO_3)_4$ в растворах-расплавах $Bi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3 - Fe_2O_3 - R_2O_3$ ($R = Y, Pr \div Er$).

– Физико-химические условия устойчивой кристаллизации тригональных фаз $RFe_3(BO_3)_4$ в приповерхностной зоне растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута.

– Разработана технология группового выращивания монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr \div Er$) для комплексного изучения их свойств как мультиферроиков:

а) с предварительной спонтанной кристаллизацией в тонком слое раствора-расплава на кристаллодержателе.

б) на затравках, движущихся по круговым траекториям в приповерхностной зоне раствора-расплава, либо на стержневом, либо на кольцевом кристаллодержателях.

– Определены характер антиферромагнитного упорядочения, особенности перестройки магнитных структур и магнитоупругой связи в тригональных монокристаллах $RFe_3(BO_3)_4$ с сильной магнитоэлектрической поляризацией. $R = Nd, Gd, Ho$.

Практическое значение полученных результатов:

1. Решена общая задача синтеза тригональных монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr - Er$) для комплексных экспериментальных исследований фазовых переходов, магнитных структур, магнитоупругих взаимодействий и магнитоэлектрической поляризации. Предложены критерии согласованного выбора состава раствора-расплава, теплофизических и гидродинамических режимов для устойчивой кристаллизации редкоземельных ферроборатов в приповерхностной зоне раствора-расплава.

2. Разработана технология воспроизводимого группового выращивания монокристаллов на затравках в растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута.

3. Выращены тригональные монокристаллы редкоземельных ферроборатов с бинарными редкоземельными подсистемами $R^{(1)}_{1-x}R^{(2)}_xFe_3(BO_3)_4$, в которых разыгрывается конкуренция легкоосной и легкоплоскостной анизотропий.

Апробация результатов работы:

Результаты работы докладывались на научных конференциях: MISM-2002, Moscow; VIII Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике, Иркутск 2002; II Байкальская международная конференция «Магнитные материалы», Иркутск-2003; International Conference “Functional Materials”, Ukraine, Crimea 2003; EASTMAG - 2004, Krasnoyarsk; НКПК-11, Москва, 2004; MISM, Moscow-2005; ICFM, Partenit, Crimea, Ukraine, October 3-8, 2005; 12 Национальная конференция по росту кристаллов, Москва-2006; JEMS’06 (2006), San Sebastian, Spain; 4th European Conference on Neutron Scattering, Lund, Sweden, 25-29 June 2007; ODPO-2008, v. 1, p. 173-176, Rostov-on-Don-Loo, Russia, 16-21 September 2008; республиканская конференция «Оптические методы в современной физике» (с международным участием), Ташкент-2008, Узбекистан; ICM-2009, Karlsruhe; 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Lyon, 2008; XI Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике. – Иркутск, 2008; XIII Национальная конференция по росту кристаллов,

Москва, 17-21 ноября 2008; НМММ-21 (2009), Москва; XXXV совещание по физике низких температур (НТ-35) (2009), Черноголовка; YUCOMAT 2009, Herceg Novi, Montenegro, August 31 - September 4, 2009; конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», Троицк, 17 июня 2010 года; , APS March Meeting 2010, BAPS.2010; ВИСММ-2010, Иркутск; XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 6-10 декабря 2010 г; REXS2011, Grenoble, France, June 13-17, 2011; Moscow International Symposium on Magnetism, 21-25 August 2011, Moscow, Russia, 2011.

Публикации: Основные результаты работы представлены в 20 статьях в реферируемых журналах и в тезисах 26 научных конференций.

Работа выполнена в лабораториях магнитных материалов и радиоспектроскопии и спиновой электроники Института физики СО РАН в рамках выполнения исследований по проектам: интеграционный проект СО РАН 88 «Поиск, синтез и исследование новых твердотельных материалов», программы ОФН РАН 2.6. «Новые материалы и структуры», проекта 9.2.1. СО РАН «Экспериментальные и теоретические исследования фазовых переходов в диэлектрических, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических монокристаллах, керамиках и стеклах», а также в рамках научной школы академика К.С. Александрова НШ-4645.2010.2. Частично исследования были поддержаны РФФИ (гранты 03-02-16286, 06-02-16255а, 07-02-00704, 10-02-00765)

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 60 наименований. Общий объем диссертации 98 листов, включая 6 таблиц и 44 рисунка.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы.

В главе I представлен обзор литературы. В первом параграфе описана кристаллическая структура редкоземельных ферроборатов, представленная направленными вдоль тригональной оси c спиральными цепочками соединенных по ребру октаэдров FeO_6 . Три такие цепочки связаны между собой треугольными призмами RO_6 , а треугольники VO_3 объединяют цепочки железа в единую трехмерную структуру.

Во втором параграфе приводятся известные магнитные свойства ферроборатов, измеренные в основном на поликристаллических образцах, либо на очень мелких поликристаллах.

Третий параграф посвящен известным на данное время методам выращивания ферроборатов редкоземельных элементов. Однако такие методики развиты слабо, поэтому большое значение имеют существенно более совершенные технологии выращивания алюмоборатов редкоземельных элементов со структурой хантита, которые применяются как нелинейнооптические кристаллы. Этому и посвящен четвертый параграф первой главы.

В пятом параграфе формулируются задачи диссертационной работы. Во второй главе приведено описание ростовой установки, на которой проводились исследования (§ 1). Во втором параграфе представлено использование методики прямого фазового зондирования для исследования раствор-расплавной системы на основе тримолибдата висмута. Описаны основные этапы приготовления растворов-расплавов (§ 3). Далее описывается определение соотношения компонентов раствора-расплава, при котором существует тригональная фаза редкоземельного ферробората. Показано, что можно выбором соотношения компонентов растворителя добиться, что ферроборат будет единственной высокотемпературной фазой, кристаллизующейся в достаточно широком температурном диапазоне. Оценено неравновесное поведение кристаллизующихся фаз и предложены условия, позволяющие избежать совместного зарождения двух и более фаз, т.н. «эффекта неравновесности» (рис.1). Предложено использование методики зарождения кристаллов в тонком слое раствора-расплава с целью ограничения числа спонтанных кристаллов.



Рис. 1. «Эффект неравновесности» на примере совместного зарождения $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Рис. 2. Монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные в режиме с предварительным спонтанным зарождением ограниченного числа кристаллов в тонком слое раствора-расплава



Рис. 3. Монокристаллы $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные на затравках в малом объеме раствора-расплава

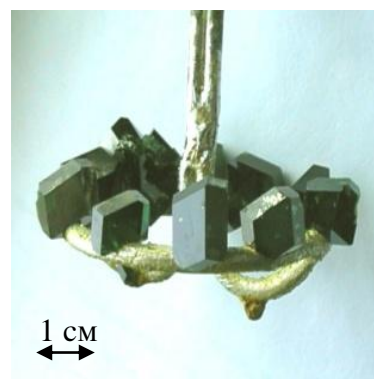


Рис. 4. Монокристаллы $\text{Gd}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные на затравках на кольцевом кристаллодержателе

Третья глава посвящена поиску соотношения состава раствора-расплава, температурного поля печи и согласованию теплофизических и гидродинамических режимов для устойчивого роста кристаллов в приповерхностной зоне раствора-расплава.

В четвертой главе приведены конкретные примеры технологий группового выращивания монокристаллов. В первом параграфе описано выращивание кристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в режиме с предварительным спонтанным зарождением ограниченного числа кристаллов в тонком слое раствора-расплава, остающегося на держателе (рис.2). Однако число кристаллов, зародившихся на держателе, однозначно заранее не может быть определено. Это затрудняет выбор режима выращивания. Поэтому далее описывается способ приготовления затравок. Во втором параграфе на примере $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ описано выращивание затравок, закрепленных на стержневом держателе, в малом объеме раствора-расплава. Этот способ применяется при необходимости получить кристаллы из растворов-расплавов массой не более 50-100 граммов (рис.3).

Третий параграф содержит описание технологии выращивания группы монокристаллов $\text{Gd}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ на затравках, закрепленных на кольцевом кристаллодержателе. 8-10 затравок закрепляются в отверстиях кольцевого кристаллодержателя, равномерно по окружности. Кристаллодержатель с затравками подвешивается над раствором-расплавом при температуре гомогенизации. Затем температура раствора-расплава понижается до $T_{\text{погруж}} = T_{\text{нас}} + 7^\circ\text{C}$ и кристаллодержатель с затравками вводится в раствор-расплав на глубину 18-20 мм. Включается реверсивное вращение кристаллодержателя со скоростью 30 об/мин и периодом смены направления вращения 1 минута. После 15 минутной выдержки температура раствора понижается до $T_{\text{старт}} = T_{\text{нас}} - 7^\circ\text{C}$. Дальнейшее снижение температуры происходит в соответствии с программой со скоростью 1-3 $^\circ\text{C}$ /сутки. По

окончанию выращивания кристаллодержатель приподнимается над раствором-расплавом, и печь охлаждается с выключенным питанием. Выращенные кристаллы очищаются от остатков раствора-расплава в 20% водном растворе азотной кислоты.

Типичный результат эксперимента по групповому выращиванию на затравках представлен на рисунке 4.

Пятая глава посвящена характеристике выращенных кристаллов как мультиферроиков.

На основе комплексного исследования свойств полученных монокристаллов, проведенного как в нашей лаборатории, так и в других лабораториях и институтах, и включающего данные магнитных, магнитоакустических, магнитоэлектрических исследований, мы можем разделить все выращенные монокристаллы на четыре основных группы:

- легкоплоскостные, к которым относятся $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и сильноанизотропный $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$;
- легкоплоскостные со спин-переориентационным переходом, такие как $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$;
- легкоосные - $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$;
- со смешанной редкоземельной подсистемой – $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

$\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ - соединения с легкоплоскостной ориентацией магнитных моментов

Магнитная система кристалла разбивается на три типа доменов, в каждом из которых вектор антиферромагнетизма L подсистемы ионов Fe^{3+} направлен вдоль одной из трех эквивалентных осей a .

Когда $H \parallel a$ в тех подрешетках, где вектор L коллинеарен этой оси a , происходит спин-флоп переход. Вектора L в двух других доменах с одинаковыми скоростями плавно поворачиваются к направлению, перпендикулярному внешнему полю.

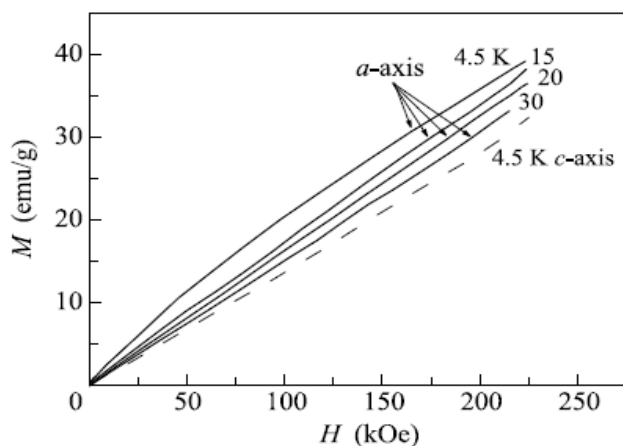


Рис. 5. Зависимость намагниченности от магнитного поля, направленного вдоль осей a и c монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

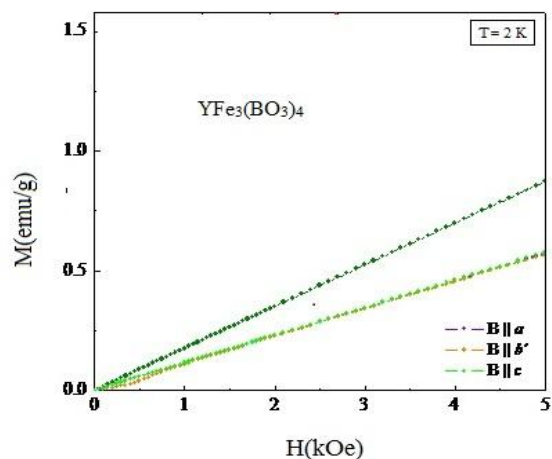


Рис. 6. Полевая зависимость намагниченности кристалла $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 2К.

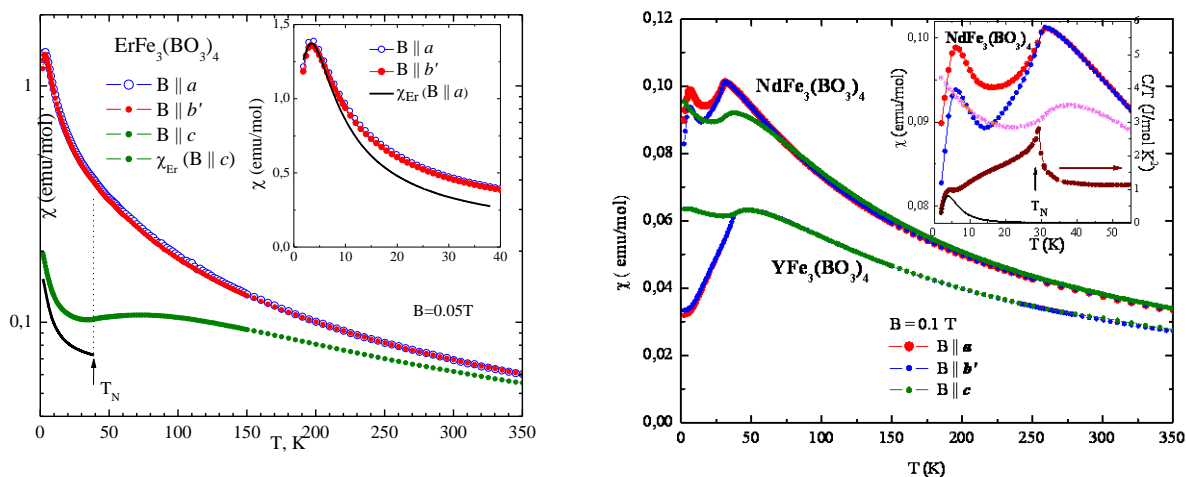


Рис.7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные вдоль осей a, b и c кристалла. Сплошные линии – расчет вклада редкоземельной подсистемы. Пологий максимум при $T > T_N$ указывает на низкоразмерный характер магнитной подсистемы ионов Fe^{3+} , образующих цепочки спинов $S = 5/2$.

Когда $H \parallel b$, один из векторов L уже перпендикулярен полю, а два других поворачиваются с разными скоростями.

Во флоп-фазе вектор L железной подсистемы оказывается однородным по образцу и перпендикулярным направлению внешнего поля. С увеличением магнитного поля происходит скашивание подрешеток железа в направлении поля, что приводит к линейному вкладу подсистемы ионов Fe^{3+} в зависимость $M(H)$, что ясно видно на зависимостях $M(H)$ для $YFe_3(BO_3)_4$, рис. 6.

Под действием эффективного поля, действующего на ионы R^{3+} со стороны внешнего и внутреннего полей, часть подрешеток редкоземельных ионов намагничивается, а другая часть размагничивается.

Данная модель магнитной структуры объясняет:

- ненулевые значения восприимчивостей χ_a и χ_b при $T = 2K$ в $YFe_3(BO_3)_4$ рис. 5а.
- хорошо описывает положение аномалии типа Шоттки на зависимостях $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$ в соединениях $NdFe_3(BO_3)_4$ (рис. 7а) и $ErFe_3(BO_3)_4$ (рис. 7б) (в модели обычного двухподрешеточного антиферромагнетика, аномалия должна была бы наблюдаться при более высокой температуре).

При описании магнитного вклада редкоземельной подсистемы учитывался тот факт, что в кристаллической фазе симметрии $R32$ (для $NdFe_3(BO_3)_4$) все положения ионов Nd^{3+} эквивалентны, а в низкосимметричной фазе $R3_12_1$ (для $ErFe_3(BO_3)_4$) в каждом домене существует два неэквивалентных в магнитном отношении иона Er^{3+} .

**TbFe₃(BO₃)₄ и DyFe₃(BO₃)₄ –
соединения с легкоосной ориентацией магнитных моментов**

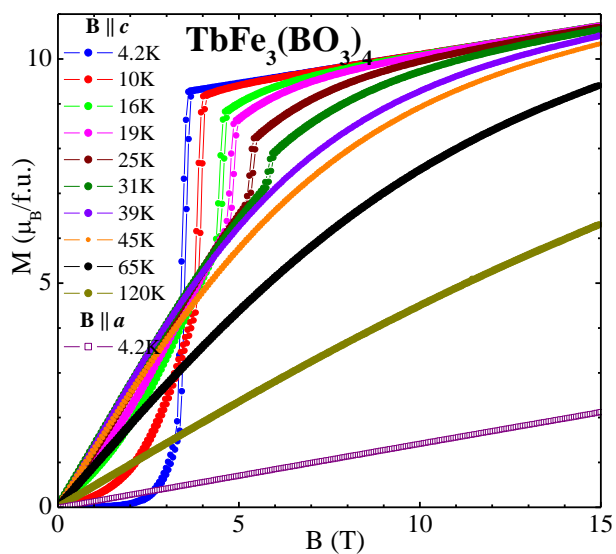


Рис. 8 Полевая зависимость намагниченности ферробората тербия TbFe₃(BO₃)₄ для разных направлений приложенного магнитного поля.

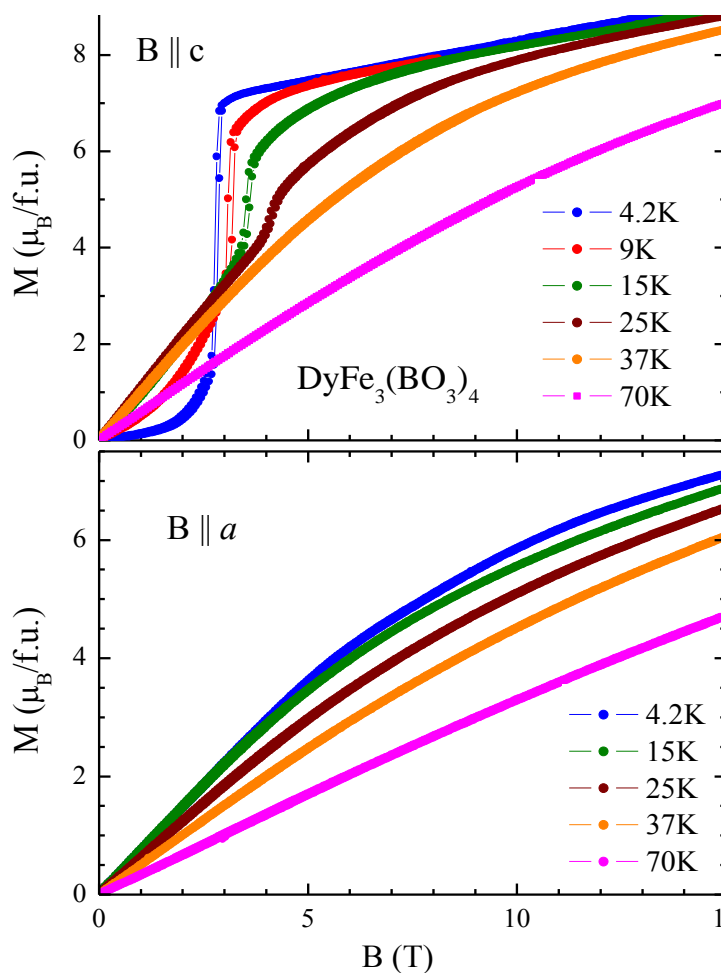


Рис. 9. Полевая зависимость намагниченности ферробората диспрозия DyFe₃(BO₃)₄ для разных направлений приложенного магнитного поля.

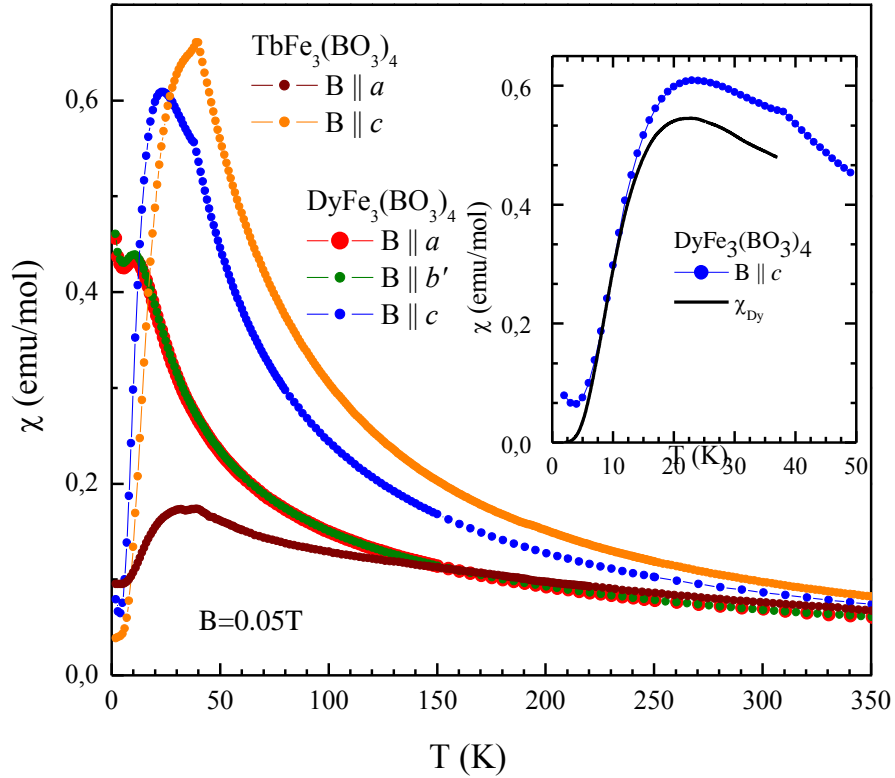


Рис. 10. Сравнение температурных зависимостей восприимчивости монокристаллов $TbFe_3(BO_3)_4$ и $DyFe_3(BO_3)_4$.

$GdFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ – соединения с низкотемпературной легкоплоскостной ориентацией магнитного момента и со спин-переориентационным переходом

В этих кристаллах при низких температурах в отсутствие поля магнитные моменты антиферромагнитно упорядочиваются в окрестности оси c . При повышении температуры происходит переориентация спинов от оси c к плоскости. Особенность этого перехода состоит в том, что моменты железа полностью падают в плоскость ab , а моменты гольмия поворачиваются постепенно, вплоть до $T=10K$, рис. 11.

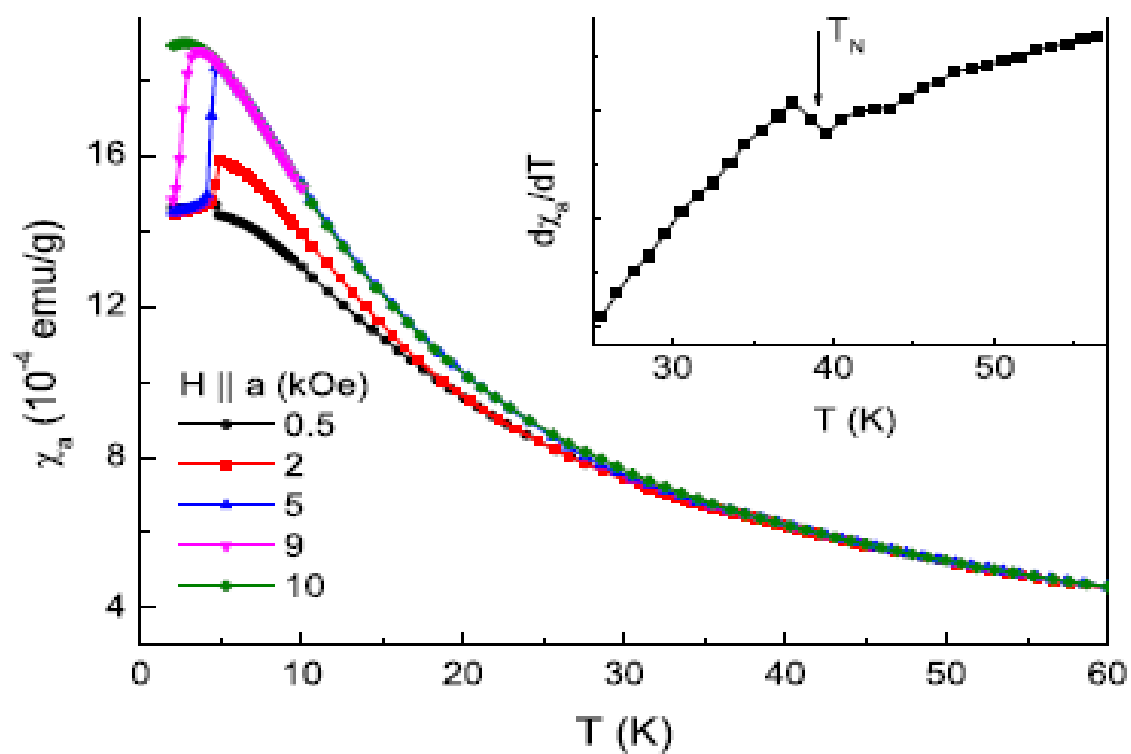
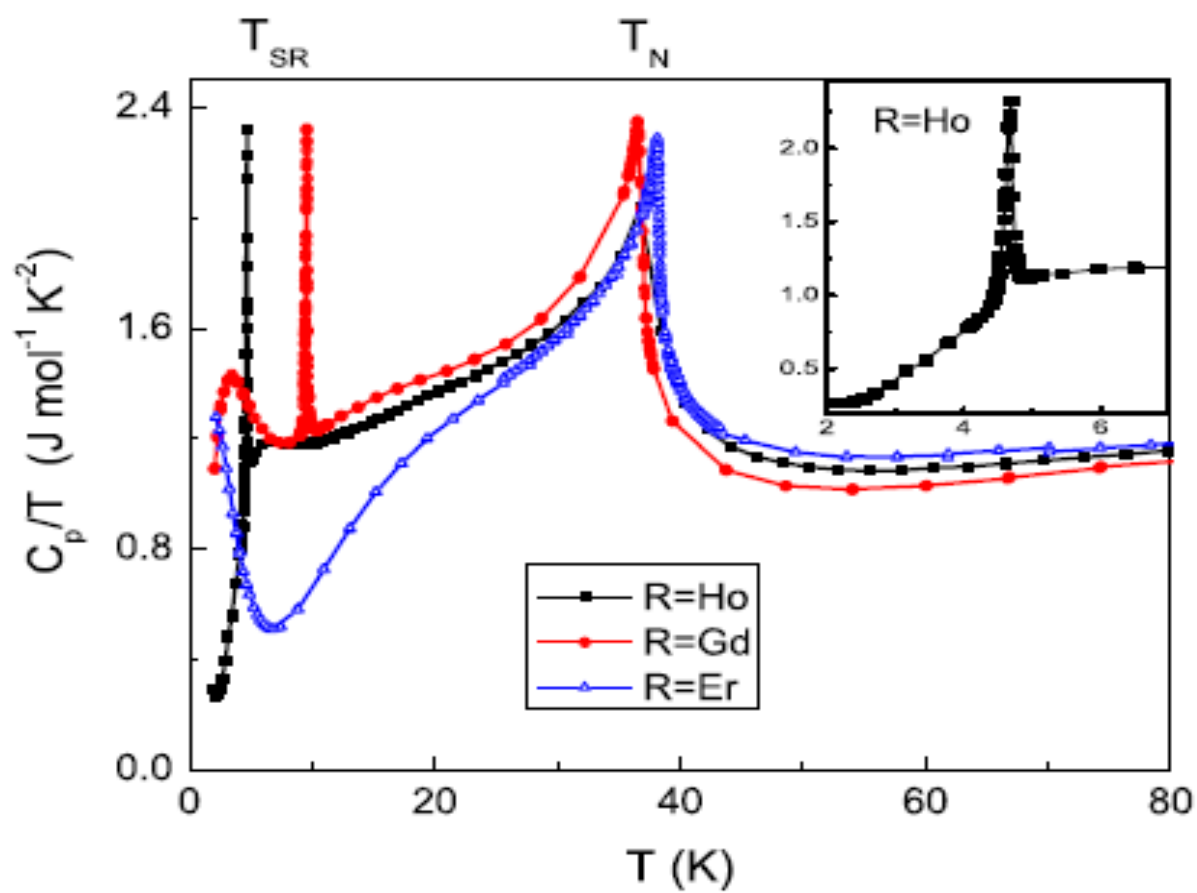
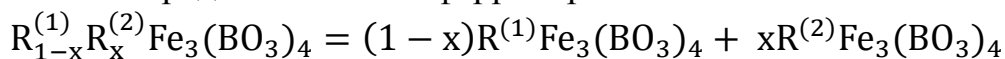


Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристаллов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

$\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ – соединения со смешанной редкоземельной подсистемой

Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств смешанных редкоземельных ферроборатов



проявляются, прежде всего, как результат взаимного влияния выделенных подсистем в условиях единства железной подсистемы. Неразрывность последней определяется тем, что обменные взаимодействия Fe – Fe в этих структурах сильно преобладают над взаимодействиями $\text{R}^1 - \text{Fe}$, $\text{R}^2 - \text{Fe}$ и, тем более, над $\text{R}^{(1)} - \text{R}^{(1)}$, $\text{R}^{(2)} - \text{R}^{(2)}$, $\text{R}^{(1)} - \text{R}^{(2)}$.

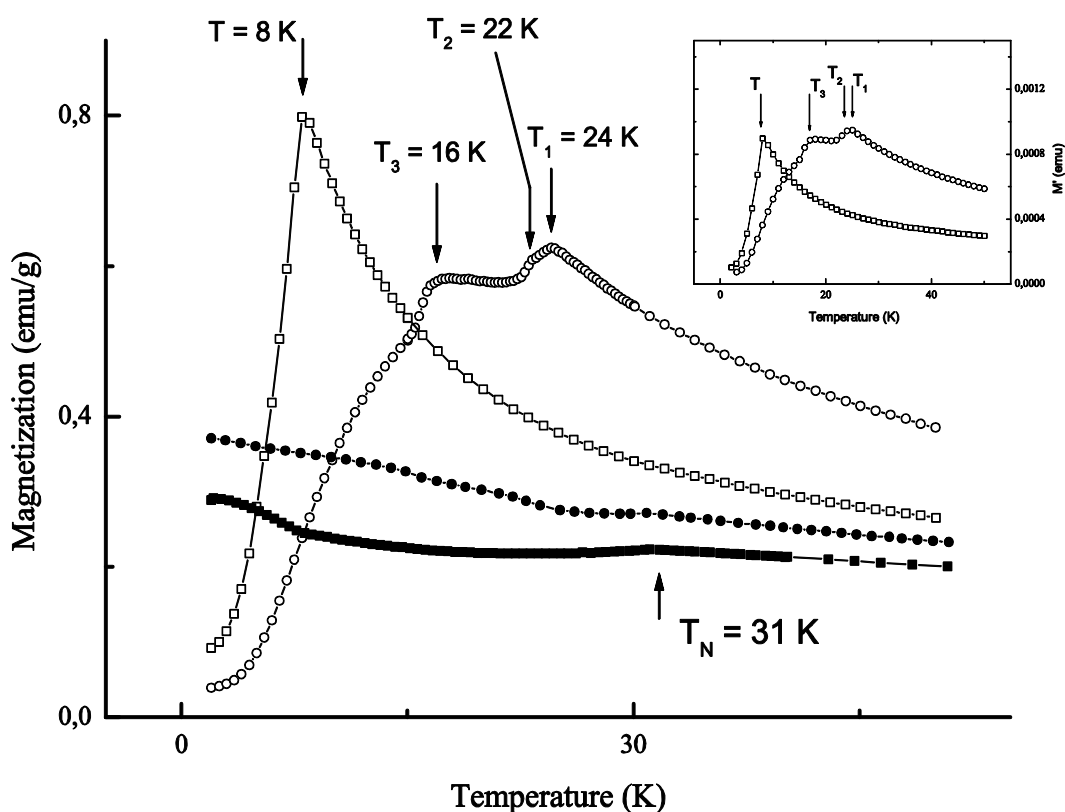


Рис. 12. Температурные зависимости намагниченности и теплоемкости монокристалла $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В малых полях при низких температурах все спины антиферромагнитно упорядочены вдоль оси c . Под влиянием магнитного поля, направленного вдоль c переход происходит в два скачка. По величине скачков мы можем интерпретировать первый скачок как переориентацию к плоскости a - b спинов ионов железа и неодима, а второй – как

ферромагнитное упорядочение ионов диспрозия вдоль оси с. Данные по нерезонансному рассеянию рентгеновских лучей показывают, что в плоскость падают спины ионов железа и неодима, а спины ионов диспрозия остаются ориентированными вдоль оси с вплоть до температуры магнитного упорядочения.

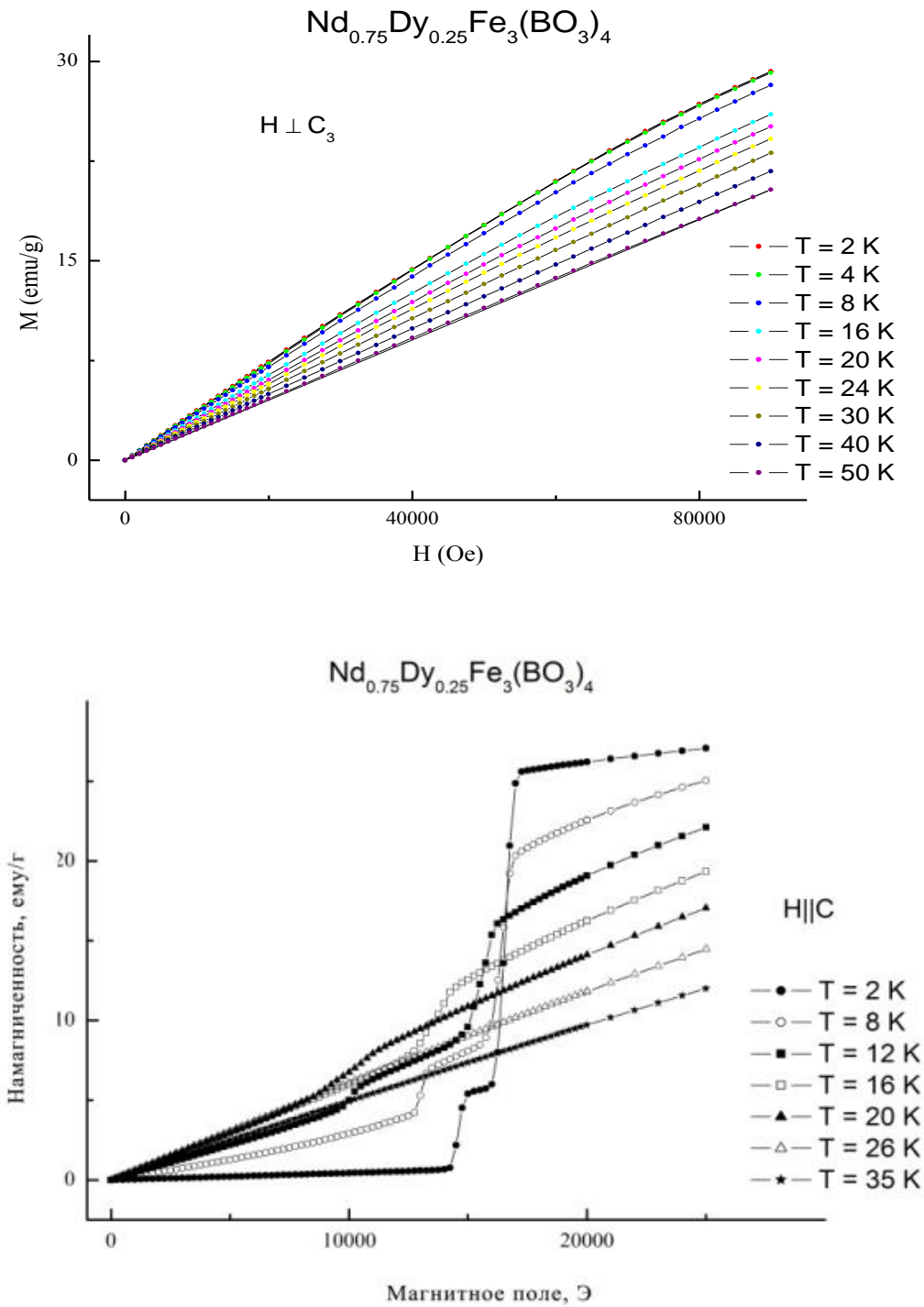


Рис. 13. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для разных температур.

Основные результаты и выводы.

1. Предложена раствор-расплавная система для выращивания монокристаллов редкоземельных алюмо-, гало-, ферроборатов на основе тримолибдата висмута и оксида бора методом группового выращивания на затравках.

Система оптимизирована для данной методике по плотности и вязкости.

2. Определены области стабильности высокотемпературной тригональной фазы, последовательности кристаллизующихся фаз при метастабильная и равновесном режимах. Определены меры по преодолению эффекта «неравновесности».

3. Определены параметры кристаллизации:

а) Температура насыщения (гомофазное и гетерофазное зарождение)
 $T_{\text{нас}} < 1000^{\circ}\text{C}$.

б) Наклон температурной зависимости растворимости (определяет скорость программного снижения температуры)

в) Ширина зоны метастабильности, кратковременная и долговременная.

4. Разработана технология выращивания монокристаллов на стержневом кристаллодержателе в режиме спонтанного зарождения с ограничением числа центров и в режиме на закрепленных затравках. Приведены стартовые параметры (масса раствора-расплава, температура насыщения, число и объем затравок, режим оплавления, стартовое переохлаждение), программа снижения температуры. Данная технология позволяет выращивать кристаллы размером 4-7 мм.

7. Отработана технология выращивания группы кристаллов на кольцевом кристаллодержателе. Размер выращиваемых кристаллов до 20 мм.

8. Характеризация выращенных кристаллов:

С учетом данных по магнитным, магнитоупругим характеристикам и данных нейтронографических исследований, описаны особенности поведения магнитной системы кристаллов с различным типом редкоземельных ионов, в том числе с двойной редкоземельной подсистемой.

Публикации по теме диссертации:

1. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Ovchinnikov S.G., Kharlamova S.A. Magnetic properties of trigonal $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003. V. 258-259, pp. 532-534.
2. Vasiliev A.N., Popova E.A., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N. and Hiroi Z. Heat capacity of rare-earth ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 300, issue 1, pp. e382-e384.
3. Tristan N., Klingeler R., Hess C., Büchner B., Popova E., Gudim I.A. and Bezmaternykh L.N. Thermodynamic properties of $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // JMMM. 2007. V. 316, issue 2, pp. e621-e623.
4. Popova E.A., Volkov D.V., Vasiliev A.N., Demidov A.A., Kolmakova N.P., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Hess C. and Klingeler R. Magnetization and specific heat of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Experiment and crystal field calculations // Phys. Rev. 2007. V. B 75, 224413.
5. Ritter C., Balaev A., Vorotynov A., Petrakovskii G., Velikanov D., Temerov V. and Gudim I. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19, 196227.
6. Volkov D.V., Popova E.A., Kolmakova N.P., Demidov A.A., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N. Magnetic properties of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // JMMM. 2007. V. 316, pp. e717-e720.
7. Звягина Г.А., Жеков К.Р., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Билыч И.В., Звягин А.А. Магнитоупругие эффекты в ферроборате тербия // ФНТ. 2008. Т. 34, № 11, С. 1142-1151.
8. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А. М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // ФНТ. 2010. Т.36, №6, С. 640-653.
9. Stanislavchuk T.N., Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Investigation of the iron borates $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // Phys. Lett. A. 2007. V. 368, pp. 408-411.
10. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I. and Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Pr}$): a neutron diffraction and magnetization study // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22, 206002.
11. Gudim I. A., Pankrats A. I., Durnaïkin E. I., Petrakovskii G. A., Bezmaternykh L. N., Szymczak R., and Baran M. Single-Crystal Growth of Trigonal $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and Study of Magnetic Properties // Crystallography Reports, 2008, V. 53, No. 7, pp. 1140–1143.
12. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I. and Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}$,

- Ho): a neutron diffraction and magnetization study // J. Phys.: Condens. Mater. 2008. V. 20, 365209.
13. Звягина Г.А., Жеков К.Р., Звягин А.А., Билыч И.В., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Низкотемпературное поведение магнитоупругих характеристик ферробората празеодима // ФНТ. 2010. Т. 36, № 4, С. 376-384.
 14. Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Spectroscopic study of the magnetic ordering in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Physics Letters A, 2010. V. 374, issues 15-16, pp. 1790-1792.
 15. Popov Yu. F., Pyatakov A. P., Kadomtseva A. M., Vorob'ev G. P., Zvezdin K., Mukhin A. A., Ivanov V. Yu., and Gudim I. A. Peculiarities in the Magnetic, Magnetoelectric, and Magnetoelastic Properties of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Multiferroic // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2010, V. 111, N. 2, pp. 199–203.
 16. Мухин А.А., Воробьев Г.П., Иванов В.Ю., Кадомцева А.М., Наружная А.С., Кузьменко А.М., Попов Ю.Ф., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма ЖЭТФ. 2011. Т. 93, N 5, С. 305-311.
 17. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А. А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x=0; 0.75$) // ЖЭТФ. 2009. Т. 136, N 1, С. 80
 18. Звягина Г. А., Жеков К. Р. , Билыч И. В. , Звягин А. А. , Безматерных Л. Н. , Гудим И. А. Низкотемпературные фазовые переходы в редкоземельном ферроборате $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ФНТ. 2010. Т.36, №3, С. 352-355
 19. Gudim I.A., Eremin E.V., Temerov V.L. Flux growth and spin reorientation in trigonal $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // Journal of Crystal Growth. 2010. V. 312, pp. 2427–2430
 20. Малаховский А.В., Еремин Е.В., Великанов Д.А., Карташев А.В., Васильев А.Д., Гудим И.А. Магнитные свойства монокристалла $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ФТТ. 2011. Т. 53, N 10, С. 1929-1934.
 21. Сорокин Б.П., Глушков Д.А., Кодяков А.В., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А. К измерению коэффициентов пьезоэлектрического эффекта статическим методом // Вестник КрасГУ, серия «Физ.-мат. Науки». 2004. № 5, С. 49-52
 22. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Прохоров А.С., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А. Конкуренция анизотропий «Легкая ось» - «Легкая плоскость» в ферроборатах $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Proceeding of the international meeting ODPO-2008, v. 1, p. 173-176, Rostov-on-Don-Loo, Russia, 16-21 September 2008.

23. Nelson Ch.S., Mo H., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A.. Magnetic Structure of the Field-Induced Polarization Phases of Rare Earth Ferroborates // Book "Program and Abstracts" ICM-2009. Karlsruhe. Deutschland. Tu-D-1.11-41, p. 231.
24. Gudim I.A., Eremin E.V., Temerov V.L. Magnetic properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Book "Program and Abstracts". ICM-2009, Karlsruhe, Deutschland, p. 231
25. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Kharlamova S.A., Ovchinnikov S.G., Temerov V.L. Magnetic properties of single crystal $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM - 2002. Moscow. Russia. P. 45.
26. Александровский А.С., Безматерных Л.Н., Бовина А.Ф., Гудим И.А., Крылов А.С., Мельникова С.В., Темеров В.Л., Харламова С.А. Люминесценция монокристаллов гадолиний-галлий-алюминиевого бората, активированного марганцем // Тезисы докладов VIII Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике - 2002, Иркутск, Россия. с. 227.
27. Балаев А., Безматерных Л., Вялых Д., Заблуда В., Гудим И., Овчинников С., Паршин А. С., Поцелуйко А. М., Харламова С., Штарке К. Сравнение магнитных и оптических свойств монокристаллов FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Труды II Международной Байкальской научной конференции "Магнитные материалы" – 2003. Иркутск. Россия. С. 109-110.
28. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Ovchinnikov S.G., Kharlamova S.A., Potseluyko A.M., Temerov V.L., Zabluda V.N. Magnetic Phase Transitions in Rare Earth Ferroborates // Abstracts of International Conference "Functional Materials" - 2003. Ukraine, Crimea, p. 34.
29. Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaja N.A. Flux crystallization in conditions of adjacent phase's competition // Abstract book of EASTMAG - 2004, Krasnoyarsk, Russia, p. 400.
30. Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А., Столбовая Н.А. Фазовые превращения в растворах-расплавах $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + p\text{V}_2\text{O}_3 + q\text{Er}_2\text{O}_3 + r\text{ErM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // Тезисы докладов НКРК-11. 2004. Москва. Россия, стр. 315.
31. Vasiliev A.N., Popova E.A., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Hiroi Z. "Heat capacity of rare-earth ferroborates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ " // Abstracts of MISM - 2005, Moscow, Russia, p. 253.
32. Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaja N.A. Growth of trigonal $\text{YbAl}_{3-x}\text{Fe}_x(\text{BO}_3)_4$ crystals in bismuth and lithium molybdate based fluxes // Abstracts of ICFM - 2005, Partenit, Crimea, Ukraine, p.250.
33. Гудим И.А., Панкрац А.И., Дурнайкин Е.И., Петраковский Г.А. и Безматерных Л.Н. Выращивание и исследование магнитных свойств монокристаллов тригонального $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, Тезисы докладов НКРК-12. 2006. Москва, Россия. с. 316.

34. Volkov D.V., Popova E.A., Kolmakova N.P., Demidov A.A., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N. Magnetic properties of $TbFe_3(BO_3)_4$ // Abstracts of JEMS'2006, San Sebastian, Spain, P. 68.
35. Vorotynov A., Ritter C., Petrakovskii G., Bezmaternykh L., Gudim I. The Low Temperature Crystal and magnetic structure of the terbium iron borate investigated by the neutron scattering technique // Abstract of 4th European Conference on Neutron Scattering, Lund, Sweden. 2007. W. 177, p. 589.
36. Александровский А.С., Гудим И.А., Крылов А.С., Темеров В.Л. Спектроскопия ионов марганца в монокристалле иттриевого алюмобората // Материалы республиканской конференции «Оптические методы в современной физике» -2008. Ташкент, Узбекистан. стр. 140-141.
37. Pankrats F., Petrakovskii G., Tugarinov V., Bezmaternykh L., Gudim I. Magnetic and resonance properties of $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$ and $(Gd-Nd-Ho)Fe_3(BO_3)_4$ single crystals // Book of abstracts of MISM-2008. Moscow, Russia. p. 643.
38. Aleksandrovsky A.S., Arkhipkin V.G. Bezmaternykh, L.N., Gudim I.A., Krylov A.S., and Vagizov F. Optical and Mцссbauer Spectroscopy of Europium Gallium Garnet Single Crystals Grown from Fluxes of Different Content // Materials of X IWLLPH-2006. Irkutsk, Russia. p.110.
39. Aleksandrovsky A.S., Bezmaternykh L.N., Bovina A.F., Gudim I.A., Kharlamova S.A., Krylov A.S., Melnikova S.V., Temerov V.L. Unusual Valence States of Manganese Ions in Gadolinium Gallium Aluminum Borate Single Crystals // Materials of X IWLLPH-2007. Irkutsk, Russia.115.
40. Aleksandrovsky A.S., Gudim I.A., Krylov A.S. and Temerov V.L. Luminescence of manganese ions in yttrium aluminum borate // 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Lyon. France. 2008. p. 482.
41. Александровский А.С., Вьюнышев А.М., Гудим И.А., Соколов А.Э., Крылов А.С. Люминесценция ионов туллия в хантитах // Тезисы докладов XI Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике. – Иркутск. Россия. 2008. с. 6.
42. Гудим И.А., Темеров В.Л., Еремин Е.В. Выращивание монокристаллов $Nd_{1-x}(Ho,Dy)_x Fe_3(BO_3)_4$ из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута // Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов - 2008, Москва, Россия. стр. 189.
43. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Прохоров А.С., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А. Магнитоэлектрические свойства редкоземельных ферроборатов в различных кристаллических фазах // Тезисы докладов НМММ-21. 2009. Москва, Россия. с. 316-318.
44. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., А.К. Звездин, Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А., Механизмы магнитоэлектрических взаимодействий в

- редкоземельных ферроборатах // Тезисы докладов XXXV совещания по физике низких температур(НТ-35) 2009. Черногоровка, Россия. L21.
45. Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Spectroscopic characterization of the new multifunctional material $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Book of Abstracts YUCOMAT 2009. Herceg Novi, Montenegro. August 31 - September 4, 2009. p. 132.
 46. Болдырев К.Н. , Станиславчук Т.Н. , Климин С.А. , Темеров В.Л., Гудим И.А. Спектроскопия $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в дальней ИК-области // Тезисы докладов конференции “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления-2010”. Троицк, Россия. с.76.
 47. Попова М. Н., Чукалина Е. П., Гудим И. А., Темеров В.Л. Спектроскопия мультиферроика $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Тезисы докладов конференции “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления-2010”. Троицк, Россия. с. 94.
 48. Gudim I.A., Temerov V.L., Eremin E.V. Magnetic phase transitions in trigonal $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Book of Abstracts, Eastmag-2010, Ekaterinburg, Russia. p.63.
 49. Nelson C.S., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Element Specific Magnetic Ordering in $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Abstracts of APS March Meeting 2010, Volume 55, Number 2 , VAPS.2010.MAR.Q36.5.
 50. Волков Н.В., Гудим И.А., Еремин Е.В., Темеров В.Л. Выращивание и магнитные свойства ферроэлектриков $\text{Ho}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Сборник тезисов докладов ВИСММ-2010. Иркутск, Россия. С. 140.
 51. Бовина А.Ф., Гудим И.А., Еремин Е.В., Темеров В.Л. Раствор-расплавный рост и характеристика монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Al, Ga, Co, Cr) // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов-2010, Москва, Россия. Т. 1, С.262.
 52. Shukla D. K., Strempler J., Francoual S., von Zimmermann M., Bezmaternykh L. N., Gudim I. A., and Temerov V. L. Resonant and non-resonant magnetic x-ray scattering on $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Abstract Book of REXS - 2011, Grenoble, France. p. 235.
 53. Demidov A.A., Gudim I.A., Eremin E.V. Magnetic properties of $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism - 2011, Moscow, Russia, , p.477-478.
 54. Zvyagina G., Zhekov K., Zvyagin A., Bilych I., Gudim I., Temerov V., Volkov N. Magnetoelastic effects in the neodimium ferrobates // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism - 2011, Moscow, Russia, p. 496-497.
 55. Mukhin A.A., Vorob'ev G.P., Ivanov V.Yu., Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Kuzmenko A.M., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Giant magnetodielectric effect in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroics // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism - 2011, Moscow, Russia, p. 606.

Подписано в печать 17.01.2012

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. Тираж 70 экз. Заказ № 4.

Отпечатано в типографии Института Физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН