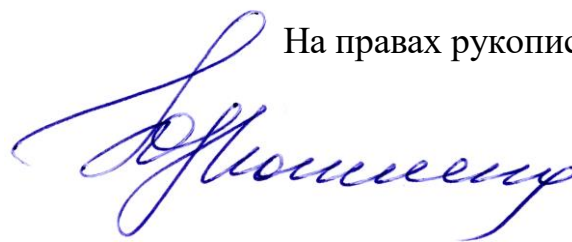


На правах рукописи



МОГИЛЕНЕЦ ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТА
ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ**

Специальность 1.3.8. - Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Симферополь, 2022

Работа выполнена на кафедре физики конденсированных сред, физических методов и информационных технологий в медицине Физико-технического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Научные руководители: Стругацкий Марк Борисович, доктор физико-математических наук, профессор; Селезнева Кира Андреевна, кандидат физико-математических наук.

Официальные оппоненты: Белотелов Владимир Игоревич, доктор физико-математических наук, профессор, доцент физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, руководитель научной группы в Российском квантовом центре, г. Москва; Хохлов Николай Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики ферроиков Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск;

Защита состоится 02 декабря 2022 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета 24.2.318.06 на базе Федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 20, зал для защиты диссертаций (аудитория 301).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского, 4, корпус А, или на сайте: <http://science.cfuv.ru/mogilenec-yuliya-aleksandrovna>

Телефон ученого секретаря +7(978)772-19-86

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.318.06
к.ф.-м.н.



Б.П. Лапин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ввиду необычного сочетания магнитных, оптических, акустических и резонансных свойств монокристаллы бората железа FeVO_3 являются уникальными модельными объектами многочисленных исследований в области физики твердого тела и магнетизма. Кристаллы FeVO_3 имеют кристаллическую решетку типа кальцита. С точки зрения магнитных свойств, FeVO_3 – легкоплоскостной антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом. Наличие неколлинеарного упорядочения вызвано взаимодействием Дзялошинского, которое возникает вследствие локального нарушения инверсионной симметрии в FeVO_3 . Борат железа – редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре ($T_N=348\text{K}$). Он довольно чувствителен к внешним воздействиям: изменению освещенности, давления, температуры, изменению внешнего магнитного поля, различного рода механическим воздействиям; что указывает на принципиальную возможность его применения в качестве элементов магнитной памяти, магнитооптических и магнитоакустических преобразователей, датчиков слабых магнитных полей, давления и температуры.

Настоящая работа посвящена технологии синтеза, получению и исследованию монокристаллических структур на основе бората железа: $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$, – диамагнитные ионы, изоморфно замещающие ион железа в матрице FeVO_3); эпитаксиальных пленок FeVO_3 на диамагнитной подложке GaVO_3 ; монокристаллов $\text{GaVO}_3:\text{Ni}$.

Изоморфное замещение ионов Fe^{3+} в структуре FeVO_3 дает возможность изменять физические свойства бората железа и формировать новые, в том числе, практически важные. Механизмы, формирующие свойства материала часто имеют различные концентрационные и температурные зависимости. Поэтому экспериментальное исследование диамагнитно-разбавленных кристаллов с широким диапазоном замещений позволяет изучать эти механизмы отдельно. Исследования методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) и моделирование структуры дают возможность проследить трансформацию магнитного состояния – от магнитоупорядоченного к парамагнитному – при увеличении степени диамагнитного разбавления в кристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ и изменение внутрикристаллических полей в этом случае.

Для выделения из «белого» синхротронного излучения энергетического интервала, соответствующего мессбауэровскому резонансу, на финальной стадии монохроматизации предложено использовать эффект дифракции мессбауэровского излучения на кристаллах FeVO_3 . Специальная настройка на чисто ядерный рефлекс (311) приводит к участию в процессе дифракции только мессбауэровских ядер ^{57}Fe , что обеспечивает идеальную монохроматизацию дифрагированного излучения. Для этих целей предложено использовать кристалл бората железа $^{57}\text{FeVO}_3$, который оказывается идеальным монохроматором для синхротронного излучения. Необходимые значения параметров излучения в этом случае достигаются вблизи температуры Нееля, которая для бората железа выше комнатной. Это обстоятельство приводит к необходимости нагревать кристалл, что, в свою очередь, ведет к искажению кристаллической структуры. Развитие методики раствор-расплавного синтеза диамагнитно-разбавленных боратов позволит получать монокристаллы с более низкой T_N , близкой к комнатной температуре. Такие монокристаллы являются не только перспективными объектами для применения в синхротронных установках нового поколения, но и могут быть использованы в качестве моделей

при изучении природы магнитных эффектов и эффектов, вызываемых магнитоупругим взаимодействием в магнитоупорядоченных функциональных материалах.

Развитие методики получения тонкопленочных монокристаллов бората железа на изоструктурной диамагнитной подложке позволит, в частности, выполнить фундаментальные исследования природы поверхностного магнетизма, т.к. в случае получения очень тонкой пленки появляется возможность изучать поверхностную магнитную анизотропию без влияния объемного магнетизма.

При допировании бората железа ионами никеля в кристаллах возникает фотоиндуцированная магнитная анизотропия и связанные с ней динамическая неустойчивость доменной структуры и эффект фотомагнитной памяти. В настоящий момент существуют только феноменологические интерпретации этих явлений, а микроскопические механизмы фотоиндуцированных эффектов в $\text{FeVO}_3:\text{Ni}$ требуют дальнейшего изучения. С целью изучения влияния на наблюдаемые эффекты в FeVO_3 магнитного состояния ионов никеля предложено допировать ионами никеля не монокристаллы бората железа, а изоструктурные им диамагнитные монокристаллы GaVO_3 . Предполагается, что в этом случае диамагнитные ионы галлия не будут «мешать» изучению магнитных свойств ионов никеля, например, методом электронного парамагнитного резонанса.

Монокристаллические структуры на основе бората железа являются актуальными и востребованными как с точки зрения фундаментальных исследований, так и практических применений. Изучение природы внутрикристаллических взаимодействий в тригональных монокристаллах на основе FeVO_3 позволяет дать ответ на фундаментальные вопросы физики конденсированного состояния. Такие структуры весьма перспективны для высокотехнологичных практических применений в качестве сверхчувствительных детекторов слабых магнитных полей, температуры, давления; монохроматоров для синхротронных установок нового поколения.

Цель работы разработка технологии и синтез монокристаллических структур на основе FeVO_3 и изучение их внутрикристаллических полей.

Для достижения цели исследования необходимо решение следующих **задач**:

- разработка технологии раствор-расплавного синтеза и аттестация (определение элементного состава и параметров кристаллической решетки) монокристаллов системы $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$ и др.);
- разработка технологии синтеза тонких магнитных пленок бората железа на диамагнитной подложке и аттестация полученных образцов (определение элементного состава и величины рассогласования параметров кристаллических решеток);
- изучение методом ЭМР монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ в широком диапазоне температур и концентраций (исследование трансформации магнитной структуры при изменении концентрации магнитных ионов и температуры, получение магнитных характеристик: температуры Нееля, эффективного поля Дзялошинского, изотропной и анизотропной энергетических щелей);
- изучение методом ЭМР пленок FeVO_3 (получение магнитных характеристик: температуры Нееля, эффективного поля Дзялошинского, изотропной энергетической щели);
- компьютерное моделирование кристаллической структуры диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ и численный расчет концентрационных зависимостей

констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского.

Объект исследования – монокристаллические структуры на основе бората железа.

Предмет исследования – трансформация магнитной структуры и свойств монокристаллических структур на основе бората железа при изменении степени диамагнитного разбавления.

Методология и методы

Для синтеза монокристаллических структур на основе FeVO_3 применен метод раствор-расплавного синтеза, т.к. он позволяет технически просто осуществить процесс кристаллизации сложных многокомпонентных систем. Для получения каждой отдельной структуры $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$) разрабатывался набор индивидуальных технологических приемов и температурных режимов.

Для определения морфологии и химического состава полученных образцов использованы методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Состав образцов также контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для определения параметров элементарной ячейки монокристаллов был использован метод рентгеновской дифрактометрии.

Исследование магнитной структуры диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ и пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке осуществлялось методом ЭМР.

Расчет концентрационных зависимостей констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского проведен методом численного моделирования.

Научная новизна

В ходе усовершенствования технологии раствор-расплавного синтеза монокристаллических структур на основе бората железа разработаны новые технические решения, которые существенно повысили эффективность кристаллизаций и степень структурного совершенства получаемых монокристаллов.

Впервые методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) синтезированы и исследованы монокристаллические пленки FeVO_3 на подложках GaVO_3 ориентации (0001).

Из анализа ЭМР-спектров монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ получены температурные и концентрационные зависимости основных магнитных характеристик (эффективного поля Дзялошинского, изотропной и анизотропной энергетических щелей), позволяющие установить зависимость между величиной свойства и степенью диамагнитного разбавления.

Предложена модель численного расчета констант, характеризующих внутрикристаллические взаимодействия в тригональных кристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование природы внутрикристаллических полей важно с точки зрения выяснения механизмов формирования магнитной структуры и различных эффектов, наблюдаемых в магнитных материалах. Разработанная в работе технология синтеза направлена на создание новых высококачественных функциональных материалов с заданными свойствами, на основе которых можно разрабатывать приборы и устройства нового поколения, в частности, элементы памяти, уникальные фильтры-монокроматоры синхротронного излучения и магнитоакустические преобразователи.

Положения, выносимые на защиту:

Определены оптимальные соотношения параметров раствор-расплавной кристаллизации для синтеза монокристаллических структур $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$), обеспечивающие получение монокристаллов высокого структурного совершенства размерами 5-8 мм в

поперечнике.

Разработанные способы многократного использования раствор-расплава при синтезе FeVO_3 позволяют значительно повысить эффективность кристаллизаций и снизить затраты на подготовку раствор-расплава.

Впервые синтезирован новый функциональный материал – магнитная пленка FeVO_3 на изоструктурной диамагнитной подложке GaVO_3 .

Определены технологические режимы для получения серии кристаллов GaVO_3 , допированных ионами никеля. В результате синтеза монокристаллов $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$ при превышении пороговой концентрации NiO в шихте в продуктах кристаллизации появляется новая кристаллическая фаза NiGa_2O_4 .

Методом антиферромагнитного резонанса (АФМР) для диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ определены значения температуры Нееля, T_N , и поля Дзялошинского, H_D , которые существенно уменьшаются с увеличением степени диамагнитного разбавления.

Методом АФМР для диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ определены значения изотропной энергетической щели, H_Δ^2 , а также гексагональной составляющей анизотропной энергетической щели, $36H_EH_{\text{hex}}$, существенно уменьшающейся с увеличением степени диамагнитного разбавления.

Определенные методом АФМР для магнитной пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке GaVO_3 значения температуры Нееля, T_N , и поля Дзялошинского, H_D , совпадают со значениями для монокристалла FeVO_3 , а величина изотропной энергетической щели, H_Δ^2 , значительно больше, что обусловлено механическими напряжениями в пленке, вызванными несоответствием кристаллических параметров FeVO_3 и GaVO_3 .

Методом численного моделирования впервые получены концентрационные зависимости констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского в монокристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$. Показано, что уменьшение поля Дзялошинского, наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, обусловлено не только исключением из рассмотрения нано-размерных кластеров, но и уменьшением среднего магнитного момента иона железа, что связано с переходом в парамагнитное состояние.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методик исследования с использованием высокочувствительной регистрирующей аппаратуры, адекватным выбором примененных методов математической и статистической обработки экспериментальных результатов, анализом погрешностей, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их согласием с литературными данными и результатами, полученными другими методами.

Связь работы с научными программами, планами, темами

Диссертационная работа соответствует основным направлениям научной деятельности кафедры физики конденсированных сред, физических методов и информационных технологий в медицине Физико-технического института ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И.Вернадского» и выполнена в рамках грантов РФФИ: 15-42-01008 р_юг_а «Поверхность бората железа в качестве элемента магнитной памяти нового поколения: исследование природы поверхностного магнетизма и синтез экспериментальных образцов»; 16-42-910593 р_а «Разработка технологии синтеза, выращивание и исследование высокосвершенных монокристаллов ферробората FeVO_3 для применений в синхротронных технологиях нового поколения»; 17-42-92015 р_а «Разработка

технологии синтеза, выращивание и исследование высокосовершенных монокристаллов ферро-галло-боратов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ для оптимизации параметров, необходимых для ядерно-резонансных синхротронных экспериментов»; 18-42-910008 р_а «Исследование влияния диамагнитного разбавления на величины внутрикристаллических полей в магнитных диэлектрических кристаллах»; 19-32-90054 Аспиранты «Синтез композитных структур на основе бората железа»; 19-29-12016 м_к «Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристика высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монокроматоров в синхротронных технологиях нового поколения в экспериментах на основе ядерных резонансов»

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на научных международных конференциях, таких как International Conference “Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components”, Alushta (сентябрь 2018, сентябрь 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», региональная площадка в г. Севастополе, (апрель 2019, апрель 2020); VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2019, Ekaterinburg (август 2016, сентябрь 2019); Международной научной конференции Физика.СПб, Санкт-Петербург (октябрь 2019, октябрь 2020, октябрь 2021); International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, Alushta (октябрь 2021).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 54 работах, индексированных в базе данных РИНЦ, в том числе в 13 статьях в журналах, входящих в базу Scopus, оформлено 4 патента РФ.

Личный вклад автора заключается в разработке технологических режимов синтеза монокристаллических структур на основе бората железа, получении магнитных характеристик монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ и пленки FeVO_3 , разработке модуля компьютерного кода, отвечающего за распознавание нано-размерных скоплений ионов железа в структуре диамагнитно-разбавленных $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, и расчете констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников из 122 наименований. Общий объем диссертации составляет 140 с., 54 рисунка, 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проведен краткий обзор научных достижений в изучении свойств и различного рода эффектов, возникающих в FeVO_3 и композитных структурах на его основе; сформулированы цели и задачи исследования; уточняется достоверность и область применения полученных результатов.

В первой главе приведено описание кристаллической и магнитной структуры FeVO_3 и возможных изоморфно-замещенных рядов $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$.

В первом разделе собрана информация о кристаллическом строении бората железа FeVO_3 . Этот кристалл относится к кристаллам средней категории тригональной сингонии. Точечная группа симметрии $\bar{3}m (D_{3d})$, пространственная группа симметрии $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$. Параметры элементарной ячейки FeVO_3 могут быть определены либо в гексагональной ($a=4,626(1) \text{ \AA}$, $c=14,493(6) \text{ \AA}$), либо в ромбоэдрической ($a=5,52 \text{ \AA}$, $\alpha=49,54^\circ$) установках.

Ромбоэдрическая ячейка FeVO_3 содержит 2 формульные единицы. Различная ориентация групп $[\text{VO}_3]$, составляющих октаэдрическое окружение ионов Fe^{3+} , приводит к существованию двух структурно неэквивалентных позиций для ионов железа: в центре и в вершинах ромбоэдра.

Во втором разделе приведено описание магнитной структуры бората железа. По данным магнитных и нейтронографических измерений, известно, что FeVO_3 является легкоплоскостным антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. FeVO_3 имеет две магнитные подрешетки. Магнитные моменты ионов, принадлежащих разным подрешеткам μ_1 и μ_2 практически антипараллельны и лежат в базисной плоскости кристалла. Намагниченность подрешеток определяется:

$$\mathbf{M}_{1,2} = \frac{1}{2} n \mu_{1,2} \quad (1)$$

где $n = \frac{N}{V}$ – концентрация ионов железа (N – количество ионов железа в объеме V),

$$|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M_0.$$

При этом из-за небольшого скоса, кроме антиферромагнитного момента $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$, появляется слабый ферромагнитный момент $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$. Плотность магнитной энергии можно записать в виде суммы плотности энергий обменного взаимодействия, взаимодействия Дзялошинского и энергии кристаллографической магнитной анизотропии, которая включает одноосную и базисную анизотропию:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} E m^2 + D(l_x m_y - l_y m_x) + \frac{1}{2} a l_z^2 + d(3l_x^2 - l_y^2) l_y l_z + e(l_x^4 - 14l_x^2 l_y^2 + l_y^4)(l_x^2 - l_y^2) \quad (2)$$

где E – обменная константа, D – константа Дзялошинского, a – константа одноосной анизотропии, d и e – константы гексагональной анизотропии, $m = \frac{M}{2M_0}$ и $l = \frac{L}{2M_0}$ –

приведенные ферромагнитный и антиферромагнитный векторы.

В третьем разделе приведено описание метода изоморфного замещения, направленного на получение новых материалов с необходимыми свойствами, что, в свою очередь позволяет не только совершенствовать современные технологии, но и развивать принципиально новые научные подходы к решению фундаментальных задач.

Для исследования отдельных механизмов, формирующих то или иное свойство кристалла FeVO_3 , целесообразно использовать диамагнитно-разбавленные монокристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_3$, в которых часть парамагнитных ионов железа Fe^{3+} изоморфно замещается диамагнитными Me^{3+} . В качестве диамагнитной примеси могут быть использованы ионы Ga^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} и др. Наиболее подходящий замещающий диамагнитный ион – Ga^{3+} , т.к. и разность радиусов $\Delta r < 15\%$, и электроотрицательности ионов железа и галлия – близки. Следовательно, возможно образование непрерывного ряда замещений ($0 \leq x \leq 1$), что дает возможность проследить трансформацию магнитных свойств во всем диапазоне замещений. В случае изоморфно-замещенных рядов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ октаэдрическая позиция, занимаемая ионом Fe^{3+} в чистом FeVO_3 , может быть случайным образом занята диамагнитным ионом Ga^{3+} . Вероятность нахождения в каждом конкретном октаэдрическом узле решетки того или иного иона зависит от параметра состава x . При этом происходит изменение таких магнитных характеристик, как температура Нееля и величина поля Дзялошинского. С другой стороны, введение атомов другого сорта значительно влияет на степень совершенства кристаллической структуры синтезируемых

кристаллов. Таким образом, поиск примесных ионов, негативное влияние которых на качество образцов было бы минимально, имеет важное значение. Кроме того, т.к. примесь сама по себе является дефектом в диамагнитно-разбавленных монокристаллах $Fe_xMe_{1-x}VO_3$ (и неизбежно снижает качество образцов), то необходимо минимизировать другие возможные причины снижения качества кристаллов, что достигается развитием технологии синтеза.

Вторая глава посвящена синтезу монокристаллических структур на основе бората железа, приведено подробное описание методики синтеза, технологических приемов и оборудования, предназначенного для успешного получения высокосвершенных монокристаллов $FeVO_3$, а также различных монокристаллических структур $Fe_xMe_{1-x}VO_3$ ($Me = Al, Ga, Sc$) и тонкой магнитной пленки $FeVO_3$ на диамагнитной подложке.

Показано, что параметры кристаллизации (подбор соотношений кристаллообразующих оксидов Fe_2O_3 , Me_2O_3 , B_2O_3 и растворителя $B_2O_3-PbO-PbF_2$; подготовка шихты; получение гомогенного раствор-расплава; выбор температурного режима кристаллизации; способ извлечения образцов и т.д.) взаимосвязаны. Описаны функциональные узлы и принципы работы лабораторной ростовой установки. Приведена подробная характеристика температурного режима синтеза монокристаллических структур на основе бората железа.

Для сохранения целостности синтезированных образцов и предотвращения появления механических напряжений в кристаллах в результате застывания раствор-расплава, разработаны технологические режимы, позволяющие извлекать образцы до его затвердевания: синтез «на затравку» и синтез «с переворотом». Отличительными особенностями разработанных технологических режимов являются уникальные температурные режимы гомогенизации раствор-расплава и кристаллизации, а также связанные с ними скоростные режимы работы кристаллодержателя.

Разработана методика восстановления раствор-расплава при синтезе бората железа. Проблема заключается в том, что масса кристаллов, полученных в результате раствор-расплавной кристаллизации, обычно в 2-3 раза меньше массы, которая по расчетам соответствовала бы полному расходу кристаллообразующих компонент. При этом высокосвершенных образцов необходимого размера можно отобрать единицы. Кроме того, после синтеза «с переворотом» остается раствор-расплав, в котором все еще присутствуют кристаллообразующие вещества, и они могли бы быть задействованы в росте $FeVO_3$ при повторном использовании этого раствор-расплава. Многократное использование раствор-расплава особенно важно при синтезе изотопообогащенных боратов, т.к. стоимость оксида, содержащего ^{57}Fe , высока. Предложено два способа восстановления раствор-расплава: добавление оксида Fe_2O_3 и растворение дефектных кристаллов $FeVO_3$.

Первый способ удобно применять, когда имеется раствор-расплав и известна масса извлеченных из него кристаллов. Производится расчет израсходованного оксида и это количество засыпается в разогретый раствор-расплав, производится гомогенизация и РФА-исследование. Исходя из возможностей РФА и предположения, что количество растворителя остаётся постоянным, а оксид бора взят с избытком, в качестве контрольного параметра состояния раствор-расплава выбрано соотношение $n_p = \frac{W_{Fe}[\text{mass}\%]}{W_{Pb}[\text{mass}\%]}$ содержания железа и свинца в раствор-расплаве, которое должно быть близко к 0,1.

Второй способ разработан специально для синтеза изотопообогащенных боратов, когда имеется ограниченное количество реактива $^{57}Fe_2O_3$ и стоит задача получить высокосвершенные

монокристаллы размерами более 5 мм в поперечнике. Среди синтезированных кристаллов отбирают подходящие для дальнейших высокотехнологичных применений, а остальные $^{57}\text{FeVO}_3$ используют для восстановления раствор-расплава, растворяя их при 900°C . При этом раствор-расплав можно использовать многократно, каждый раз проводя РФА-исследования восстановленного раствор-расплава. Успешный синтез $^{57}\text{FeVO}_3$ возможен при значениях показателя $0,05 \leq n_p \leq 0,1$.

Разработана методика синтеза диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ (Me = Al, Sc, Ga). В качестве замещающих ионов предложено использовать ионы большего ионного радиуса по сравнению с ионом железа и меньшего: скандий и алюминий; при этом осуществлять синтез в единых условиях – с равными параметрами кристаллизации. В результате получены прозрачные зеленые монокристаллы, имеющие характерную для FeVO_3 гексагональную форму. Методом оптической микроскопии установлено, что монокристаллы с примесью алюминия имеют меньше видимых дефектов, чем монокристаллы с примесью скандия. РФА-анализ показал, что содержание алюминия в синтезированных образцах выше, чем содержание скандия в монокристаллах, синтезированных при тех же условиях. Это объясняется тем, что ионный радиус алюминия меньше, чем ионный радиус железа и он «легче» встраивается в решетку FeVO_3 . Для структурных исследований были отобраны образцы с одинаковой концентрацией замещающих ионов $(1-x)_{\text{crystal}}=0,06$. Установлено, что ион с большим радиусом приводит к увеличению параметров решетки, и наоборот. Оценка структурного совершенства синтезированных монокристаллов осуществлялась методом кривой качания. Установлено, что у образцов с алюминием кривая качания уже, чем у кристаллов со скандием, что также связано с ионным радиусом замещающего иона.

Ввиду того, что ионные радиусы железа и галлия мало отличаются, галлий является наиболее подходящим замещающим ионом для диамагнитного разбавления бората железа. Для раствор-расплавного синтеза диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ разработаны составы шихты и соответствующие им индивидуальные температурные режимы, позволяющие получать монокристаллы в виде тонких гексагональных пластин размерами до 5-8 мм в поперечнике. РФА-анализ показал: концентрация ионов галлия в синтезированных кристаллах меньше, чем в шихте. Установлено, что диамагнитное разбавление приводит к уширению кривой качания, что свидетельствует о снижении степени кристаллического совершенства монокристаллов. В то же время, в каждом из исследованных образцов существуют сравнительно большие области, свободные от дефектов и напряжений, что позволяет использовать диамагнитно-разбавленные кристаллы для современных высокотехнологичных приложений.

Впервые методом ЖФЭ получены пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке, качестве которой выбран монокристалл GaVO_3 , т.к. он изоструктурен FeVO_3 , а параметры решеток этих кристаллов мало отличаются. Разработано несколько способов синтеза пленки, наиболее однородная эпитаксиальная пленка бората железа (см. Рис.1) получена на образце, который не был строго зафиксирован на кристаллодержателе, а имел возможность свободно располагаться в расплаве. Это реализовывалось при помощи перфорированного платинового конуса, при извлечении которого из ростовой печи расплав стекал через отверстия, а синтезированный образец оставался в конусе.

Методами микроскопии изучены этапы формирования пленки бората железа на поверхности монокристалла GaVO_3 . Качественно состав полученных образцов был локально

исследован методом энергодисперсионной спектроскопии. Рассогласование по параметру c между пленкой и подложкой составило $0,297 \text{ \AA}$.

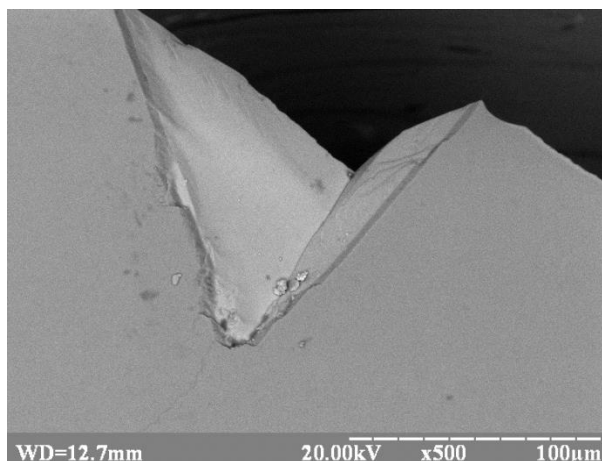


Рис.1. Пленка FeVO_3 на подложке GaVO_3 (изображение получено на растровом электронном микроскопе РЭМ- 106)

В последней части главы приведены основные составы шихты и характеристики соответствующих температурных режимов для синтеза монокристаллов GaVO_3 , допированных ионами никеля. В результате серии ростовых экспериментов были получены два вида кристаллов: в виде шестиугольных пластин $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$ ($x=0,0004-0,0012$) и октаэдров NiGa_2O_4 . Установлено, что при превышении пороговой концентрации NiO в шихте структура $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$ с Ni^{3+} трансформируется в структуру NiGa_2O_4 с Ni^{2+} .

В третьей главе приведены результаты исследований монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ ($x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$), а также тонкой магнитной пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке методом ЭМР. Магниторезонансные исследования проводились в диапазоне частот 8-38 ГГц при температурах 4-300 К в магнитном поле H до 10 кЭ, приложенном в базисной плоскости монокристаллов.

В ЭМР-спектрах монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ при увеличении степени диамагнитного разбавления наблюдается постепенный переход от АФМР при $x = 1$ к электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) изолированных ионов Fe^{3+} при очень малом содержании железа ($x \ll 1$). При этом возможно одновременное существование АФМР и кластерного магнитного резонанса (КМР), возникающих, соответственно, от полностью и частично магнитоупорядоченных областей кристалла.

В результате анализа АФМР-спектров монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, записанных при различных частотах и температурах, были определены значения T_N для монокристаллов с различным x и построены частотно-полевые зависимости (ЧПЗ). В результате аппроксимации ЧПЗ выражением для низкочастотной ветви АФМР:

$$\nu = \gamma \left[H(H + H_D) + H_\Delta^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

получены температурные и концентрационные зависимости H_D и H_Δ^2 . Обе величины увеличиваются при уменьшении температуры, повторяя характер температурной зависимости для FeVO_3 . Установлено, что при увеличении степени диамагнитного разбавления T_N и H_D существенно уменьшаются. Наблюдаемое при низких температурах некоторое уменьшение H_D в диамагнитно-разбавленных $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ (см. Рис.2) может быть связано с уменьшением угла скоса между намагниченностями двух подрешеток; выяснение природы этого эффекта требует

дополнительных нейтронографических и мессбуэровских спектроскопических исследований.

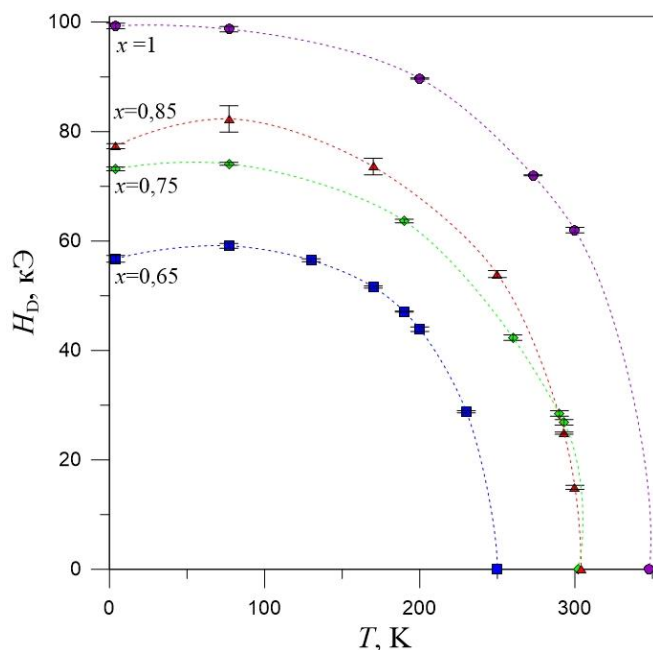


Рис.2. Температурная зависимость H_D в кристаллах $Fe_xGa_{1-x}VO_3$ с различным x

При повороте внешнего магнитного поля H в плоскости кристалла происходит смещение резонансной линии АФМР (для примера приведен нормированный АФМР-спектр монокристалла $Fe_{0.75}Ga_{0.25}VO_3$, см. Рис.3).

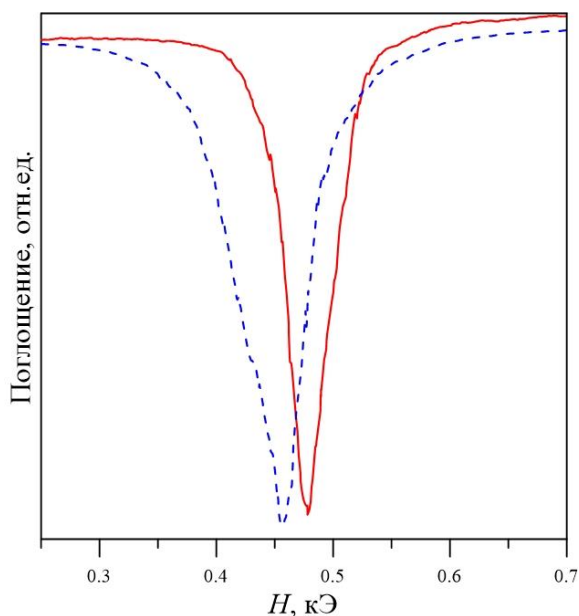


Рис.3. Нормированный АФМР-спектр монокристалла $Fe_{0.75}Ga_{0.25}VO_3$, полученный на частоте 17,2 ГГц при $T=77K$: $H \parallel C_2$ (пунктирная линия), $H \parallel m$ (сплошная линия)

При учете базисной гексагональной анизотропии выражение (3) для тригональных антиферромагнетиков обобщается:

$$\nu = \gamma [H(H + H_D) + G_{tot}]^{1/2} \quad (4)$$

где G_{tot} - энергетическая щель, имеющая изотропную $G_{iso} = H_{\Delta}^2$, и анизотропную G_{aniso} , составляющую:

$$G_{\text{tot}} = G_{\text{iso}} + G_{\text{aniso}} \quad (5)$$

Анизотропная часть энергетической щели, G_{aniso} , включает гексагональный вклад, обусловленный анизотропией в базисной плоскости:

$$G_{\text{hex}} = 36H_E H_{\text{hex}} \cos 6\varphi \quad (6)$$

где H_E – поле обменного взаимодействия, H_{hex} – поле гексагональной анизотропии, φ – угол между направлением приложенного поля \mathbf{H} и осью симметрии C_2 и одноосный вклад:

$$G_{\text{ax}} = p \cos 2(\varphi + f) \quad (7)$$

Методом АФМР определена зависимость обобщенной энергетической щели G_{tot} от угла φ для кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ ($x = 1; 0,85; 0,75$) при $T = 77$ К (для примера приведена зависимость $G_{\text{tot}}(x)$ для монокристаллов $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_3$, см. Рис.4).

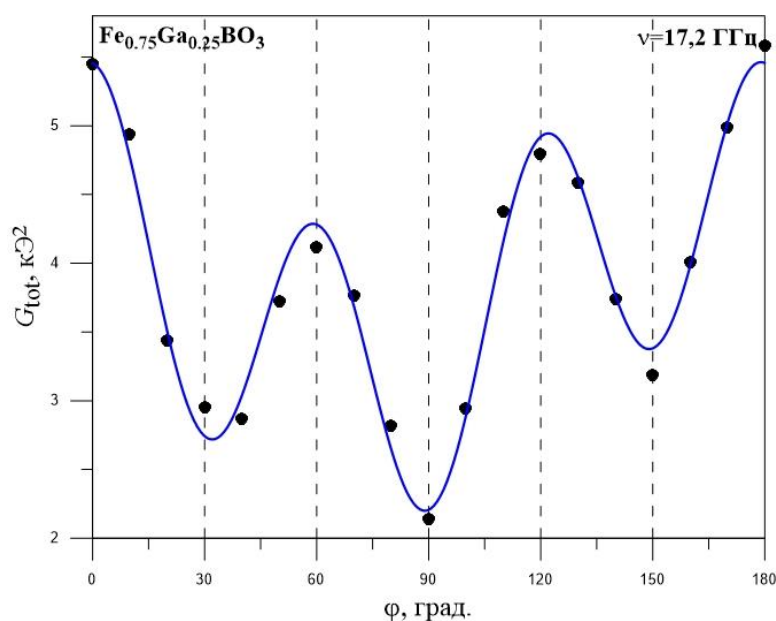


Рис.4. Зависимость $G_{\text{tot}}(x)$ для монокристаллов $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_3$ при $T = 77\text{K}$

Показано, что экспериментальную низкочастотную ветвь АФМР можно адекватно описать при учете в G_{tot} , наряду с гексагональным вкладом, одноосного вклада в базисную магнитную анизотропию. Установлено, что гексагональная составляющая анизотропной энергетической щели, $36H_E H_{\text{hex}}$, уменьшается с увеличением степени диамагнитного разбавления, т.к. обе величины H_E и H_{hex} зависят как от общего количества магнитных ионов в кристалле $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, так и от количества магнитных соседей в окрестности каждого иона железа.

Методом АФМР получены температурные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке GaVO_3 (см. Рис.5). Установлено, что значения H_D пленки FeVO_3 близки к ранее определенным для монокристалла FeVO_3 , а величина H_{Δ}^2 пленки FeVO_3 значительно больше, чем для монокристалла. Это объясняется наличием в пленке механических напряжений, обусловленных несовпадением структурных параметров FeVO_3 и GaVO_3 .

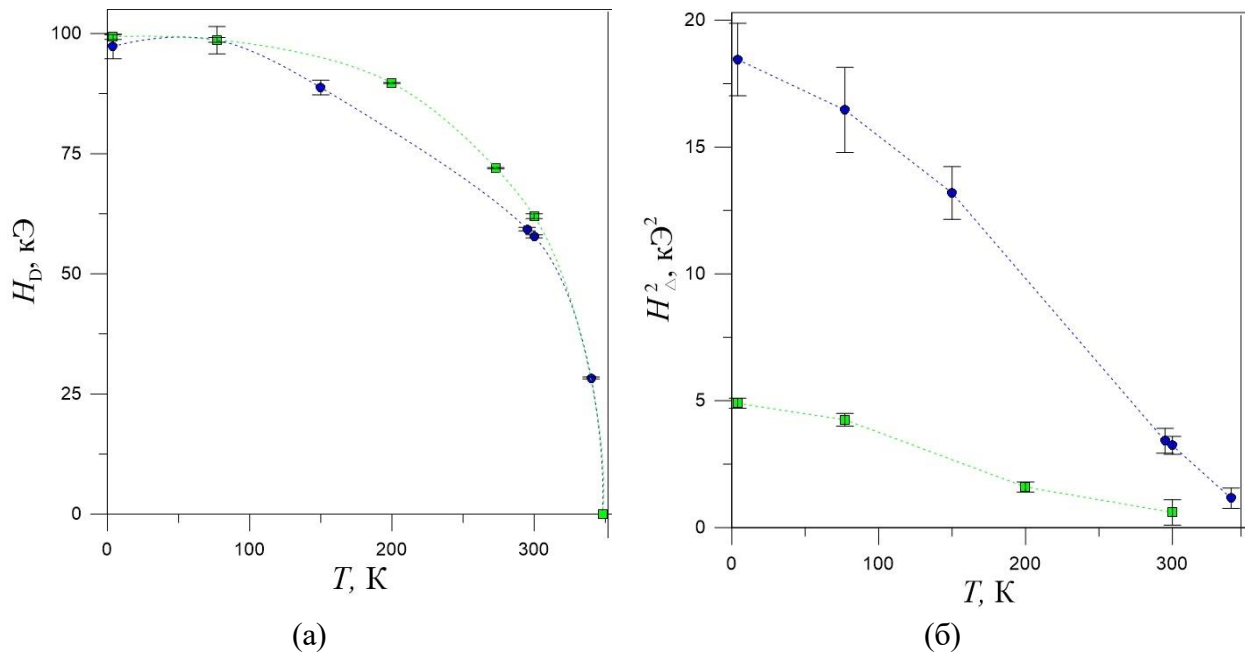


Рис.5. Температурные зависимости (а) – H_D и (б) – H_D^2 для пленки FeVO_3 (кружки) и монокристалла FeVO_3 (квадраты)

В четвертой главе представлены результаты компьютерного моделирования диамагнитно-разбавленной металлической решетки монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, а также численный расчет концентрационных зависимостей констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского при 0 К.

Исходя из модели взаимодействия ближайших ионов, были записаны плотности энергии соответствующих видов взаимодействий в виде сумм:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \frac{a_{\text{ex}}}{V} \sum_i^N Z_i (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2); \quad \mathcal{E}_D = -\frac{1}{2} \frac{d_{\text{ex}}}{V} \sum_i^N Z_i [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2]_z \quad (8)$$

где Z_i – число ближайших магнитных соседей i -того иона, a_{ex} и d_{ex} – константы обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского для пары магнитных ионов. Аналитически получены выражения, связывающие микроскопические a_{ex} и d_{ex} и макроскопические E и D константы для бората железа:

$$a_{\text{ex}} = -\frac{1}{48} \frac{n}{M_0^2} E; \quad d_{\text{ex}} = -\frac{1}{24} \frac{n}{M_0^2} D \quad (9)$$

Основываясь на предположении, что a_{ex} и d_{ex} не зависят от степени диамагнитного разбавления, вычислены значения констант обменного взаимодействия, E_{mix} , и взаимодействия Дзялошинского, D_{mix} , для разных x в монокристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$:

$$E_{\text{mix}} = -8a_{\text{ex}} \frac{M_{\text{mix}}^2}{Vn_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i; \quad D_{\text{mix}} = -4d_{\text{ex}} \frac{M_{\text{mix}}^2}{Vn_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i \quad (10)$$

где M_{mix} – подрешеточная намагниченность в $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, а n_{mix} – концентрация ионов железа в $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$.

Для этого была разработана компьютерная программа, которая моделирует металлическую решетку диамагнитно-разбавленного монокристалла и осуществляет суммирование согласно (10) с учетом всех пар ионов железа. В результате установлено, что обе константы E_{mix} и D_{mix} уменьшаются при увеличении степени диамагнитного

разбавления (см. Рис.6).

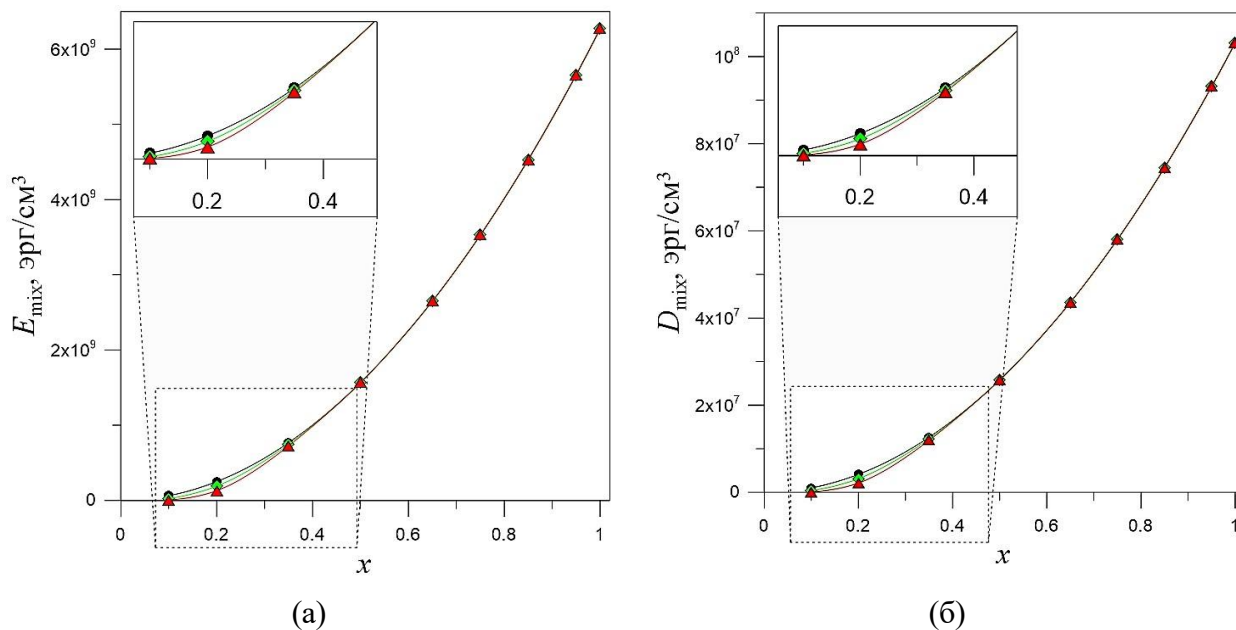


Рис.6. Теоретический расчет концентрационных зависимостей констант (а) – E_{mix} и (б) – D_{mix} для монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ с учетом всех пар ионов (кружки), без учета объектов размером до двух постоянных решетки (ромбы); без учета объектов размером до двух и четырех постоянных решетки (треугольники)

Разработанный метод численного расчета концентрационных зависимостей был применен при вычислении эффективного поля Дзялошинского, $H_D = \frac{D_{\text{mix}}}{2M_{\text{mix}}}$, для монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$. Теоретическая зависимость $H_D(x)$, полученная с учетом всех пар магнитных ионов, существенно отличается от эксперимента (см. Рис.7).

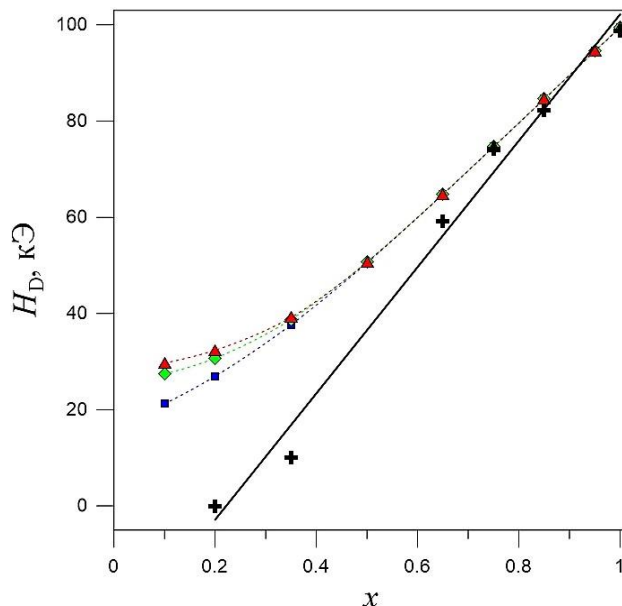


Рис.7. Зависимость $H_D(x)$ для монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$: экспериментальные данные (крестики); теоретический расчет при исключении: изолированных ионов (квадраты); изолированных ионов и объектов размером до двух постоянных решетки (ромбы); изолированных ионов, объектов размером до двух и четырех постоянных решетки (треугольники)

Поскольку результаты АФМР-экспериментов показали, что в монокристаллах $\text{Fe}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{VO}_3$ отсутствует антиферромагнитный порядок во всем диапазоне температур, то изолированные структуры, образованные ионами железа в таких кристаллах, по-видимому, не будут давать вклад в поле Дзялошинского и в кристаллах с другим содержанием железа x . Чтобы исключить подобные структуры из расчета, был разработан алгоритм, выявляющий и классифицирующий изолированные, окруженные со всех сторон атомами галлия, наноразмерные скопления ионов железа – кластеры. В монокристаллах $\text{Fe}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{VO}_3$ удалось идентифицировать кластеры в виде изолированных объектов размером до двух и до трех постоянных решетки. В результате численного моделирования получены концентрационные зависимости констант E_{mix} и D_{mix} без учета немагнитных кластеров (см. Рис.6).

Установлено, что для удовлетворительного совпадения расчетных значений поля Дзялошинского с экспериментальными для монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ недостаточно исключить из рассмотрения немагнитные кластеры. Следует предположить, что уменьшение H_D , наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, реализуется, в том числе, за счет уменьшения среднего магнитного момента иона железа μ , что связано с переходом $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ в парамагнитное состояние при низких концентрациях железа. В результате получена концентрационная зависимость среднего магнитного момента иона железа в диамагнитно-разбавленных $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ (см. Рис.8).

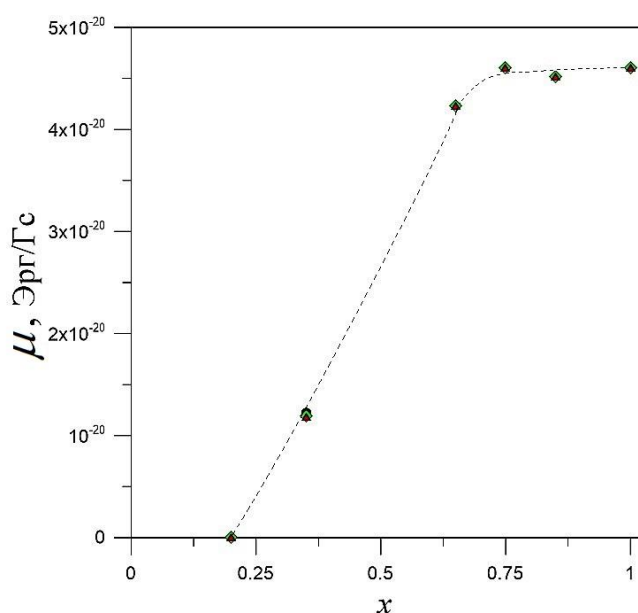


Рис.8. Концентрационная зависимость $\mu(x)$ для монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$

В заключении перечислены основные результаты диссертационной работы:

- Разработаны технологические режимы синтеза и получены монокристаллические структуры $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$); проведены комплексные структурные исследования полученных образцов.
- Разработаны способы многократного использования раствор-расплава при синтезе FeVO_3 , реализующие восстановление исходного соотношения кристаллообразующих компонент при помощи добавления недостающего оксида железа или не востребуемых монокристаллов.
- Разработаны технологические режимы синтеза методом жидкофазной эпитаксии тонкой

пленки FeVO_3 на подложке GaVO_3 , впервые получены магнитные пленки бората железа; проведены комплексные структурные исследования полученных образцов.

- Определены технологические режимы для получения серии кристаллов GaVO_3 , допированных ионами никеля. Показано, что при превышении пороговой концентрации ионов никеля структура $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$ с Ni^{3+} трансформируется в структуру NiGa_2O_4 с Ni^{2+} .
- Методом АФМР определены значения температуры Нееля, T_N , поля Дзялошинского, H_D , и изотропной энергетической щели, H_Δ^2 для диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ с содержанием железа $x=1; 0,84; 0,75$ и $0,65$ в интервале температур 4-300 К. Величины T_N и H_D существенно уменьшаются с уменьшением x .
- Определены значения гексагональной составляющей анизотропной энергетической щели, $36H_E H_{\text{hex}}$, при 77 К для диамагнитно-разбавленных боратов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ ($x=1; 0,85; 0,75$). Величина $36H_E H_{\text{hex}}$ существенно уменьшается с уменьшением x .
- Методом АФМР определены значения T_N , H_D и H_Δ^2 для пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке GaVO_3 . Установлено, что T_N и H_D пленки совпадают со значениями для монокристалла FeVO_3 , а величина H_Δ^2 значительно больше, что обусловлено механическими напряжениями в пленке FeVO_3 , вызванными несоответствием кристаллических параметров FeVO_3 и GaVO_3 .
- Методом численного моделирования получены концентрационные зависимости констант E_{mix} и D_{mix} для диамагнитно-разбавленных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ с учетом всех пар ионов. Установлено, что обе константы уменьшаются при увеличении степени диамагнитного разбавления.
- Разработан алгоритм, выявляющий изолированные кластеры малых размеров и позволяющий исключить их вклад при расчете E_{mix} , D_{mix} и H_D . Установлено, что для удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных значений H_D недостаточно исключить из рассмотрения немагнитные кластеры. Показано, что уменьшение H_D , наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$, реализуется, в том числе, за счет уменьшения среднего магнитного момента иона железа μ при переходе $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ в парамагнитное состояние. В результате получена концентрационная зависимость $\mu(x)$.

Результаты, изложенные в диссертации, представлены в следующих публикациях:

1. Iron borate films: Synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 417. – P. 338-343. – DOI 10.1016/j.jmmm.2016.05.098.
2. Synthesis of composite structures on the basis of GaVO_3 and FeVO_3 trigonal crystals / S. M. Mustafaeva, M. P. Matvienko, Y. A. Mogilenec [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 769. – No 1. – P. 012031. – DOI 10.1088/1742-6596/769/1/012031.
3. Development of synthesis technique and characterization of high-quality iron borate FeVO_3 single crystals for applications in synchrotron technologies of a new generation / S. V. Yagupov, M. B. Strugatsky, K. A. Selezneva [et al.] // Crystal Growth and Design. – 2018. – Vol. 18. – No 12. – P. 7435-7440. – DOI 10.1021/acs.cgd.8b01128.
4. Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals / K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125. – No 22. – P. 223905. – DOI 10.1063/1.5095753.
5. Ferro-gallium borate single crystals for nuclear resonance synchrotron experiments / N. Snegirev,

- Y. Mogilenec, K. Seleznyova [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Moscow, 27–30 ноября 2018 г. – Moscow: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012048. – DOI 10.1088/1757-899X/525/1/012048.
6. Anisotropic energy gap of low-frequency AFMR mode in $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ single crystals / Yu. A. Mogilenets, K. A. Selezneva, M. B. Strugatsky [et al.] // Journal of Physics: Conference Series : The conference proceedings "The International Conference PhysicA.SPb/2019", Saint-Petersburg, 22–24 октября 2019 г. / Ioffe Institute. – Saint-Petersburg: Institute of Physics and IOP Publishing Limited, 2019. – P. 044016. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/4/044016.
 7. Exchange energy in diamagnetically diluted iron borate-based crystals / K. A. Selezneva, Yu. A. Mogilenets, M. B. Strugatsky [et al.] // Journal of Physics: Conference Series : The conference proceedings "The International Conference PhysicA.SPb/2019", Saint-Petersburg, 22–24 октября 2019 г. / Ioffe Institute. – Saint-Petersburg: Institute of Physics and IOP Publishing Limited, 2019. – P. 044023. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/4/044023.
 8. Structural transformations of gallium borate GaBO_3 single crystals under nickel doping / S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznev [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 546. – P. 125781. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2020.125781.
 9. Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ single crystals / E. S. Smirnova, N. I. Snegirev, I. S. Lyubutin [et al.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2020. – Vol. 76. – No 1. – P. 1100-1108. – DOI 10.1107/S2052520620014171.
 10. Dzyaloshinskii-Moriya interaction constant in iron-gallium borate single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 19–23 октября 2020 года. – Saint Petersburg, 2020. – P. 012083. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012083.
 11. Synthesis of composite single crystal structures on the basis of iron borate for fundamental studies and practical applications / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, K. Seleznev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 19–23 октября 2020 года. – Saint Petersburg, 2020. – P. 012063. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012063.
 12. Synthesis and structural characterization of $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$ (Me = Al, Sc) single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 18–22 октября 2021 года. – Saint Petersburg, 2021. – P. 012069. – DOI 10.1088/1742-6596/2103/1/012069.
 13. Iron Borate Based Crystals, Trigonal Weak Ferromagnets with Zero Orbital Moment: Synthesis and Modelling of Intracrystalline Interactions / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, S. Yagupov [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2022. – Vol. 58. – No 2. – DOI 10.1109/TMAG.2021.3091941.

Тезисы докладов

1. Синтез композитных структур на основе тригональных кристаллов GaBO_3 и FeBO_3 / Мустафаева С.М., Матвиенко М.П., Могиленец Ю.А. [и др.] // Международная молодёжная конференция «Физика.Спб» : Тезисы докладов международной молодёжной конференции «Физика.Спб», 26–29 октября 2015 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2015. – С.76
2. Синтез и исследование монокристаллов $\text{GaBO}_3:\text{Ni}$ / Скютквичюте К.Р., Могиленец Ю.А., Селезнева К.А. [и др.] // Международная молодёжная конференция «Физика.Спб» : Тезисы докладов международной молодёжной конференции «Физика.Спб», 26–29 октября 2015 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2015. – С.222
3. Determination of the Dzyaloshinskii field for $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ single crystals by AFMR technique / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova [et al.] // VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism (EASTMAG-2016) : Abstracts, Krasnoyarsk, 15–19 августа 2016 года. – Krasnoyarsk: Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, 2016. – P. 273.
4. Epitaxial film of iron borate on gallium borate substrate / S. Yagupov, M. Strugatsky, Yu. Mogilenec [et al.] // VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism (EASTMAG-2016) :

- Abstracts, Krasnoyarsk, 15–19 августа 2016 года. – Krasnoyarsk: Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, 2016. – P. 493.
5. Синтез и исследование низкоразмерных кристаллических структур на основе бората железа / Ю. А. Могиленец, М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов [и др.] // Дни науки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского : Сборник трудов II научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 24–28 октября 2016 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2016. – С. 112-115.
 6. Синтез монокристаллов GaBO₃:Ni для исследований методом ЭПР / Ю. А. Могиленец, М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов [и др.] // Дни науки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского : Сборник трудов II научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 24–28 октября 2016 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2016. – С. 116-118.
 7. Исследование эпитаксиальных пленок бората железа методом электронного магнитного резонанса / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева [и др.] // Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского : Сборник тезисов участников II научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 24–28 октября 2016 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2016. – С. 84.
 8. Тригональные магнетики со структурой кальцита: синтез, эффекты / М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец [и др.] // Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского : Материалы 3 научно-практической конференции, Симферополь, 01–03 ноября 2017 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2017. – С. 82-83.
 9. Высокосовершенные монокристаллы ферробората FeBO₃ для применений в синхротронных технологиях нового поколения / Н. И. Снегирев, К. А. Селезнева, Ю. А. Могиленец [и др.] // Ломоносов-2018 : Материалы Международного молодежного научного форума. Электронное издание комплексного распространения, Москва, 09–13 апреля 2018 года. – Москва: ООО "МАКС Пресс", 2018.
 10. Раствор-расплавный синтез монокристаллов GaBO₃ : Ni / Ю. А. Могиленец, С. В. Ягупов, К. А. Селезнева [и др.] // Труды XVII Международной конференции "Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты", Крым, Алушта, 24–28 сентября 2018 года. – Крым, Алушта: Издательство «Знак», 2018. – С. 36-38.
 11. Ferro-gallium borates Fe_{1-x}Ga_xBO₃ single crystals for nuclear resonance synchrotron experiments: synthesis and characterization / Snegirev N.I., Mogilenec Y.A., Seleznyova K.A. [et al.] // Proceedings of IV interdisciplinary scientific forum with international participation "New materials and perspective technologies", Moscow, 2018. – P. 665-666.
 12. Iron borate FeBO₃ single crystals of a high perfection for applications in synchrotron technologies: development of synthesis technique and characterization / N. I. Snegirev, S. V. Yagupov, M. B. Strugatsky [et al.] // Мёссбауэровская спектроскопия и её применения : Сборник материалов XV Международной конференции, Сочи, 10–16 сентября 2018 года. – Сочи: Южный федеральный университет, 2018. – P. 50.
 13. Magnetic properties of iron borate film on gallium borate substrate / Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Yu. [et al.] // JEMS-2018 : Abstracts of Joint European Magnetic Symposia, Mainz, 2018. – P-B.019.
 14. Разработка технологии раствор-расплавного синтеза высокосовершенных ферро-галлоборатов Fe_xGa_{1-x}BO₃ / Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев, К. А. Селезнева [и др.] // Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского : Сборник тезисов участников IV научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 12–17 октября 2018 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2018. – С. 62-64.

15. Исследование совершенства структуры тригональных ферроборатов методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии / Н. И. Снегирев, С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец [и др.] // Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского : Сборник тезисов участников IV научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 12–17 октября 2018 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2018. – С. 61-62.
16. Модернизация методики раствор-расплавной кристаллизации монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ / Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев, К. А. Селезнев, К. А. Селезнева // Ломоносов-2019 : Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Севастополь, 03–05 апреля 2019 года / Под ред. О.А. Шпырко, В.В. Хапаева, С.И. Рубцовой. – Севастополь: Филиал МГУ в г. Севастополе, 2019. – С. 271-272.
17. Рентгеноструктурные и мёссбауэровские исследования монокристаллов на основе тригональных ферроборатов / Н. И. Снегирев, К. А. Селезнева, Ю. А. Могиленец [и др.] // Ломоносов-2019 : Материалы XXVI международного молодежного научного форума. Электронное издание комплексного распространения, Москва, 08–12 апреля 2019 года. – Москва: МАКС Пресс, 2019.
18. Магниторезонансные исследования тонкой эпитаксиальной пленки FeBO_3 / Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, С. В. Ягупов [и др.] // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25) : Материалы конференции, Республика Крым, Севастополь, 19–26 апреля 2019 года / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, КФУ им. В.И. Вернадского, Физико-технический институт КФУ, Крымская астрофизическая обсерватория РАН, Институт электрофизики УрО РАН при участии Южного федерального университета. – Республика Крым, Севастополь: Ассоциация студентов-физиков и молодых ученых России, 2019. – С. 97-98.
19. Magnetic resonance studies of FeBO_3 thin films / Yu. A. Mogilenets, S. V. Yagupov, M. V. Strugatsky [et al.] // EASTMAG-2019 : BOOK OF ABSTRACTS, Екатеринбург, 08–13 сентября 2019 года. – Екатеринбург: M.N. Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, 2019. – P. 191-192.
20. Anisotropic energy gap of low-frequency AFMR mode in $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ single crystals / Yu Mogilenec, K Seleznyova, M Strugatsky [et al.] // Международная научная конференция «Физика.Спб» : Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб, Россия, Санкт-Петербург, 22–24 октября 2019 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2019. – С.524-526
21. Exchange energy in diamagnetically diluted iron borate-based crystals / K Seleznyova, Yu Mogilenec, M Strugatsky [et al.] // Международная научная конференция «Физика.Спб» : Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб, Россия, Санкт-Петербург, 22–24 октября 2019 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2019. – С.526-527
22. Выращивание и характеристика монокристаллов на основе тригональных ферроборатов для применения в качестве монохроматоров в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов / Н. И. Снегирев, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева [и др.] // XVI Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа : Сборник аннотаций, Москва, 02–05 декабря 2019 года / Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – Москва: Курчатовский институт, 2019. – С. 135.
23. Flux growth of $\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ and NiGa_2O_4 single crystals for fundamental studies in solid state physics / S. Yagupov, M. V. Strugatsky, Yu. A. Mogilenets [et al.] // Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского : Сборник тезисов участников V научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых, Симферополь, 30 октября – 01 2019 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2019. – P. 21.
24. Монокристаллические структуры на основе бората железа / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева [и др.] // Кристаллохимия в пространстве и времени : Научные чтения,

- посвященные 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. Сборник тезисов конференции, Москва, 29 ноября 2019 года. – Москва: ООО "Издательский дом КДУ", "Добросвет", 2019. – С. 108-109.
25. Исследование дифракционных характеристик монокристаллов FeVO_3 в условиях синхротронного эксперимента / Снегирёв Н.И., Чумаков А.И., Могиленец Ю.А. [и др.] // Сборник трудов двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черногловка, 29-30 октября 2019 г. – С.73.
 26. Монокристаллы $\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ и NiGa_2O_4 для фундаментальных исследований в физике твердого тела / Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, С. В. Ягупов [и др.] // Ломоносовские чтения - 2020 : Материалы ежегодной научной конференции МГУ, Севастополь, 22–24 апреля 2020 года / Под редакцией О.А. Шпырко. – Севастополь: Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в г. Севастополе, 2020. – С. 69-70.
 27. Могиленец, Ю. А. Получение изоморфнозамещенных монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{VO}_3$ (Me=Ga, Al) / Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, К. А. Селезнев // Ломоносов-2020 : Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Севастополь, 22–24 апреля 2020 года / Под редакцией О.А. Шпырко. – Севастополь: Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в Севастополе, 2020.
 28. Энергия Дзялошинского-Мории в диамагнитно-разбавленных монокристаллах на основе бората железа / Могиленец Ю. А., Селезнева К.А., Ягупов С.В. [и др.] // Международная научная конференция Физика.СПб/2020 : Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб/2020, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2020.– С. 508-509
 29. Synthesis of composite single crystal structures on the basis of iron borate for fundamental studies and practical applications / Mogilenec Yu. A., Selezneva K.A., Seleznev K.A. [et al.] // Международная научная конференция Физика.СПб/2020 : Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб/2020, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2020. – С. 136-137
 30. Изотопобогащенные монокристаллы бората железа для применения в качестве монохроматоров в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах / С.В.Ягупов, Ю.А.Могиленец, М.Б.Стругацкий [и др.] // Сборник трудов тринадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черногловка, 23–26 ноября 2020 г. – С.54-55.
 31. Лабораторный ростовой комплекс на основе шахтной печи СШОЛ-1.3/12-И1 для выращивания кристаллов методом из раствора в расплаве / С.В.Ягупов, Ю.А.Могиленец, М.Б.Стругацкий [и др.] // Сборник трудов тринадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черногловка, 23–26 ноября 2020 г. – С.52-53.
 32. Синтез и исследование магнитной пленки FeVO_3 на диамагнитной подложке / Могиленец Ю.А., Ягупов С.В., Селезнева К.А. [и др.] // МКЭЭЭ-2020 : Труды XVIII Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты», Алушта, 21-25 сент. 2020 г. – С.16-18.
 33. Синтез, уточнение кристаллической структуры и мёссбауэровские исследования монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ / Н.И.Снегирёв, Е.С.Смирнова, И.С.Любутин [и др.] // Труды 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 23–29 ноября 2020 года. Фундаментальная и прикладная физика. — Москва : МФТИ, 2020. – с.399-401
 34. Влияние диамагнитной примеси на состав и структуру монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_3$ / Могиленец Ю., Селезнева К., Ягупов С. [и др.] // Международная научная конференция

- «Физика.СПб»/2021 : Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб-2021, Санкт-Петербург, 18-22 октября 2021 г. – Санкт-Петербург: «ФТИ им. А.Ф.Иоффе», 2021. – С.432-433.
35. Flux growth of $\text{Fe}_{0.94}\text{Me}_{0.06}\text{BO}_3$ (Me = Al, Ga, Sc) single crystals / Mogilenec Yu., Seleznyova K., Yagupov S. [et al.] // ICFM-2021 : Book of Abstracts International Conference "Functional Materials", October 4-8, 2021, Russia, Crimea, Alushta. – P.65-66.
 36. Dipole-dipole contribution to magnetocrystalline anisotropy constants of iron-gallium borates / Seleznyova K., Strugatsky M., Mogilenec Yu. [et al.] // ICFM-2021 : Book of Abstracts International Conference "Functional Materials", October 4-8, 2021, Russia, Crimea, Alushta. – P.67.
 37. Magnetic properties and structural perfection of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals designed for monochromatization of synchrotron radiation / Lyubutina M.V., Snegirev N.I., Lyubutin I.S. [et al.] // ICFM-2021 : Book of Abstracts International Conference "Functional Materials", October 4-8, 2021, Russia, Crimea, Alushta. – P.282.
 38. Modelling of the Intracrystalline Interactions in Trigonal Weak Ferromagnets With Zero Orbital Moment / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, S. Yagupov, M. [et al.] // INTERMAG-2021 : DIGEST BOOK IEEE International Magnetics Virtual Conference JY-19, 26-30 April, 2021. – P.1443.
 39. Исследование совершенства структуры монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ / Снегирёв Н.И., Любутин И.С., Куликов А.Г. [и др.] // Сборник тезисов Второй Международной Конференции «Физика конденсированных состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А.Осипьяна (1931-2008), Черногоровка, 31 мая – 4 июня 2021 г. – С.337-338.
 40. Crystal structure and Mössbauer studies of gallium iron borate single crystals / I.Lyubutin, N.Snegirev, E.Smirnova [et al.] // Book of Abstracts General Assembly Congress of the International Union of Crystallography, Praha, 14-22 August 2021, PS-38-4 Acta Crist. (2021), A77, C1078
 41. Iron borate single crystals $^{57}\text{FeBO}_3$ for synchrotron experiments based on nuclear resonances / I.Lyubutin, S.Yagupov, N.Snegirev, Yu.Mogilenec [et al.] // ICAME-2021 : Book of Abstracts International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 5-10 September 2021. – Brasov-Romania, 2021. – P.135.

Патенты

1. Патент № 2616668 С1 РФ, МПК С30В 9/04, С30В 9/12, С30В 19/02. Способ выращивания монокристаллической пленки FeBO_3 на диамагнитной подложке : № 2015147078 : заявл. 02.11.2015 : опубл. 18.04.2017 / С. В. Ягупов, М. Б. Стругацкий, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева ; заявитель ФГАОУ ВО"КФУ им. В.И. Вернадского".
2. Патент № 2740126 С1 РФ, МПК С30В 9/04, С30В 9/12, С30В 29/22. Способ выращивания монокристаллов $^{57}\text{FeBO}_3$ высокого структурного совершенства : № 2020126642 : заявл. 07.08.2020 : опубл. 11.01.2021 / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев [и др.] ; заявитель ФГАОУ ВО"КФУ им. В.И. Вернадского".
3. Патент № 2769681 С1 РФ, МПК С30В 9/12, С30В 29/10. Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе $^{57}\text{FeBO}_3$: № 2021123877 : заявл. 09.08.2021 : опубл. 05.04.2022 / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев [и др.] ; заявитель ФГАОУ ВО"КФУ им. В.И. Вернадского", ФГУ "ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН".
4. Патент № 2771168 С1 РФ, МПК С30В 9/12, С30В 29/10. Способ повторного использования раствора-расплава при синтезе бората железа : № 2021123878 : заявл. 09.08.2021 : опубл. 27.04.2022 / Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов ; заявитель ФГАОУ ВО"КФУ им. В.И. Вернадского".