

## Магнитные свойства кристалла $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$

А.Н. Блудов, Ю.А. Савина, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: bludov@ilt.kharkov.ua*

И.В. Колодий

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

В.В. Мальцев, Н.Н. Кузьмин, Н.И. Леонюк

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
ул. Ленинские Горы, 1, г. Москва, 119991, Россия*

Статья поступила в редакцию 20 марта 2020 г., опубликована онлайн 24 апреля 2020 г.

Проведено исследование магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  двухфазного ( $R32+C2/c$ ) кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в температурном диапазоне 2–300 К для двух ориентаций внешнего магнитного поля. Установлено, что обе структурные модификации лантан-хромового бората упорядочиваются антиферромагнитно, при этом каждая из них имеет собственную температуру Нееля (6,5 и 8,5 К). Показано, что при температуре  $T > 60$  К магнитная восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейса с эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}} = 3,86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$  и температурой Кюри–Вейса  $\theta = -23$  К. В рамках модели для гейзенберговских цепочек спинов с учетом межцепочечного обменного взаимодействия получены следующие константы обменных взаимодействий: антиферромагнитный внутрицепочечный обмен  $J/k = 4,8$  К и ферромагнитный межцепочечный обмен  $J'/k = -0,28$  К.

Ключевые слова: антиферромагнетик, низкоразмерный магнетизм, редкоземельный хромоборат, магнитная восприимчивость.

Соединение  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  является представителем многочисленного семейства боратов с общей химической формулой  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  (где R — редкоземельный элемент или Y, а M = Al, Ga, Sc, Fe, Cr) [1,2]. Кристаллы этого семейства обладают необычными оптическими, магнитными и магнитоэлектрическими свойствами. Многие из них являются мультиферроиками, что в значительной степени подогревает интерес исследователей к представителям этого семейства [3–8]. В отдельную группу можно выделить редкоземельные бораты с двумя магнитными подсистемами (где R — 4f-элемент группы лантаноидов, а M — 3d-металл Fe или Cr), которые, благодаря  $f-d$  взаимодействию, демонстрируют ряд необычных магнитных свойств [3,4]. Важным подспорьем при анализе магнитных свойств этих соединений являются данные магнитных исследований соединений этого семейства с одной магнитной подсистемой (к примеру,

редкоземельно-алюминиевые, а также хромо- и ферробораты с Y, La и Lu). Отметим, что магнитные свойства редкоземельно-хромовых, в отличие от редкоземельно-железистых боратов (см. работы [3,4,8] и ссылки в них), остаются малоисследованными [9–14]. Отчасти это обусловлено малыми размерами получаемых образцов и, во многих случаях, их двухфазностью, которая заключается в сосуществовании двух структурных полиморфов в кристаллах  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [15–17]. Для семейства боратов  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  характерны моноклинные ( $C2/c$ ,  $C2$ ,  $Cc$ ) и тригональные структуры ( $R32$ ,  $P321$ ,  $P3_12$ ) [2,17,18]. В случае редкоземельно-хромовых боратов обнаружены две структурные модификации ( $R32$  и  $C2/c$ ), которые часто сосуществуют в кристаллах [15,16], и их соотношение, по-видимому, зависит от концентрации исходных компонентов в расплаве, условий получения и конкретного редкоземельного элемента [17]. Обе модификации

имеют очень близкие структуры, которые в упрощенном виде могут быть представлены в виде спиральных цепочек октаэдров  $\text{CrO}_6$  с общим ребром, соединяющихся в трехмерную структуру при помощи плоских треугольных групп  $\text{VO}_3$  и тригональных призм  $\text{RO}_6$ . Основным отличием этих модификаций является разная топология цепочек и небольшое различие Cr–Cr расстояний в цепочках.

Проведенные ранее магнитные исследования редкоземельно-хромовых боратов с Nd [9], Eu [10], Sm [11] и Gd [12,14] показали, что эти соединения упорядочиваются антиферромагнитно при температурах 8, 9,8, 7,8 и 7,15 К соответственно. Кроме того, на температурных зависимостях магнитной восприимчивости упомянутых кристаллов  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  выше температуры магнитного упорядочения наблюдается широкий максимум при  $T \sim 12\text{--}15$  К, наличие которого интерпретируется как проявление низкоразмерных свойств магнитной системы. Также в указанных выше работах найдена константа обменного взаимодействия между ионами хрома в цепочке, которая для всех исследованных редкоземельно-хромовых боратов является антиферромагнитной с величиной от 2,8 до 4,8 К [9–11,14]. Межцепочечное взаимодействие оценено только для самарий-хромового бората и оказалось ферромагнитным ( $-0,75$  К) [11].

Целью данной работы является экспериментальное определение температуры и типа магнитного упорядочения, реализующегося в  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , а также оценка констант обменного взаимодействия (внутрицепочечного и межцепочечного) между ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в упомянутом соединении.

Инконгруэнтно плавящиеся кристаллы  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора–расплава  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$  по методике, описанной в работе [19]. При этом концентрация  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в исходной шихте составляла 70 мас.%. Исследуемый образец представлял собой кристалл черного цвета с четко выраженной огранкой, размерами порядка  $1 \times 1 \times 2,5$  мм и массой 4,62 мг. Для проведения проверочных измерений использовались также кристаллы других размеров и масс. Удлиненные вдоль одного направления кристаллы в поперечном сечении имеют вид близкий к правильному шестиграннику. Такой внешний вид характерен для представителей этого семейства боратов с ромбоэдрической структурой. Однако рентгеновские исследования порошковых образцов установили, что они являются двухфазными, а содержание ромбоэдрической и моноклинной фаз соотносится как 2/3.

Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  проводилось при помощи СКВИД-магнитометра MPMS-XL5 в температурном интервале 2–300 К и магнитном поле 1 кЭ. Измерения магнитной восприимчивости проводились при двух различных ориентациях внешнего магнитного поля: вдоль оси шестигранной призмы (в случае

ромбоэдрической структуры эта ось совпадает с кристаллографической осью  $c$ ), которую мы обозначим  $c^*$  ( $H \parallel c^*$ ) и перпендикулярно ей ( $H \perp c^*$ ).

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  во внешнем магнитном поле  $H = 1$  кЭ при  $H \parallel c^*$  и  $H \perp c^*$ . На вставке более подробно показана низкотемпературная часть зависимости  $\chi(T)$ . При охлаждении кристалла от комнатной температуры до  $\approx 20$  К величина магнитной восприимчивости кристалла монотонно возрастает от 0,017 до 0,1  $\text{см}^3/\text{моль}$ . При этом наблюдается хорошее совпадение кривых  $\chi(T)$  для двух направлений магнитного поля  $H \parallel c^*$  и  $H \perp c^*$  при высоких температурах ( $T > 20$  К). При температурах  $T < 20$  К возникают количественные отличия температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для  $H \parallel c^*$  и  $H \perp c^*$  (см. вставку на рис. 1), а при 8,5 К возникают уже качественные различия, которые значительно усиливаются ниже 6,5 К. Предположительно, при этих двух температурах возникает антиферромагнитное упорядочение в каждой структурной модификации, что согласуется с данными для кристалла  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [11], который также оказался двухфазным. Обе зависимости демонстрируют широкий максимум при температуре около 16 К, что характерно для низкоразмерных магнетиков [20]. Выше 60 К магнитная восприимчивость кристалла хорошо описывается законом Кюри–Вейса (сплошная линия на рис. 1) с температурой Кюри–Вейса  $\theta = -(23 \pm 1)$  К и эффективным моментом  $\mu_{\text{eff}} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} = 3,86 \mu_B$ , что соответствует ожидаемой для иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ )

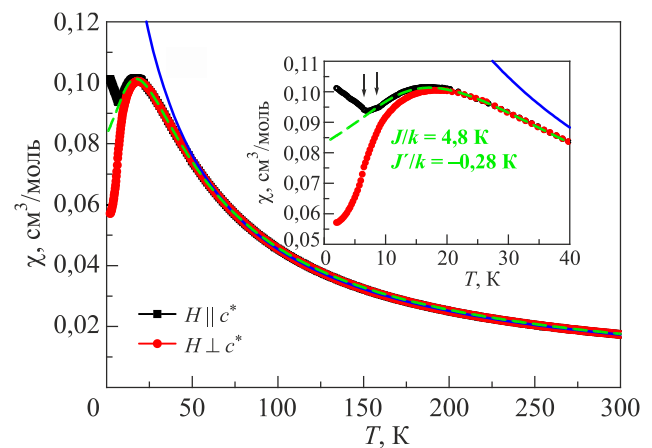


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , полученные в поле  $H = 1$  кЭ при  $H \parallel c^*$  (■) и  $H \perp c^*$  (●). На вставке представлена низкотемпературная часть  $\chi(T)$  в интервале 2–40 К. Сплошная линия — закон Кюри–Вейса с параметрами  $\mu_{\text{eff}} = 3,86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$  и  $\theta = -23$  К. Штриховая линия — результаты расчета с использованием модели для гейзенберговских цепочек спинов в классическом приближении с учетом межцепочечного взаимодействия ( $J/k = 4,8$  К,  $J'/k = -0,28$  К). Стрелками отмечены особенности на кривых восприимчивости при 6,5 и 8,5 К.

величине  $g$ -фактора  $g \approx 2$ . Исходя из знака температуры Кюри–Вейса, можно заключить, что обменное взаимодействие между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в цепочках является антиферромагнитным. Следует отметить, что полученная для кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  температура Кюри–Вейса  $\theta = -23$  К совпадает по знаку и имеет величину, близкую к значениям этого параметра для некоторых других представителей редкоземельно-хромовых боратов —  $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $\theta = -26$  К) [9] и  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $\theta = -21,9$  К) [10].

Для более подробного описания магнитных свойств исследуемого образца использовано выражение для магнитной восприимчивости спиновой цепочки с изотропным обменом (в модели Гейзенберга), полученное Фишером в классическом приближении ( $S \rightarrow \infty$ ) [21], также с использованием основных результатов приближения среднего поля учтено межцепочечное обменное взаимодействие:

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{1D}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{1D}(T)}{N_A \mu_B^2 g^2}}, \quad (1)$$

$$\chi_{1D}(T) = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u(K)}{1-u(K)}, \quad (2)$$

$$u(K) = \text{cth } K - \frac{1}{K}, \quad K = -\frac{2JS(S+1)}{kT},$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора и  $k$  — постоянная Больцмана,  $g$  и  $S$  — величины  $g$ -фактора и спина для иона  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $J$  и  $J'$  — константы внутрицепочечного и межцепочечного обменных взаимодействий между ионами хрома,  $z'$  — число соседних цепочек (для нашего случая  $z' = 6$ ), с которыми происходит взаимодействие. Выражения (1) и (2) записаны таким образом, что положительные значения констант обменного взаимодействия соответствует антиферромагнитному взаимодействию, а отрицательные — ферромагнитному. Указанный подход позволил описать температурную зависимость магнитной восприимчивости выше 15 К при следующих значениях параметров:  $J/k = + (4,8 \pm 0,2)$  К,  $J'/k = - (0,28 \pm 0,05)$  К. Расчетная кривая изображена на рис. 1 штриховой линией. Полученные значения констант обменных взаимодействий согласуются с данными для редкоземельно-хромовых боратов с Nd [9], Sm [10], Eu [11] и Gd [14]. Модуль межцепочечного обменного взаимодействия также можно оценить при помощи выражения, полученного Шульцом [22]:

$$|2J'| = \frac{T_N}{1,28z' \sqrt{\ln \frac{5,8 \cdot 2J}{T_N}}}. \quad (3)$$

Подстановкой в выражение (3) значений  $J/k$  (4,8 К) и  $T_N$  (6,5 и 8,5 К) получены соответствующие результаты (0,3 и 0,4 К) для  $|J'/k|$ , которые согласуются с ре-

зультатом анализа магнитной восприимчивости кристалла. Таким образом, на основании проведенного анализа можно утверждать, что лантан-хромовый борат  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  относится к классу низкоразмерных магнетиков и может быть представлен как система цепочек ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с антиферромагнитным внутрицепочечным и ферромагнитным межцепочечным обменными взаимодействиями. По-видимому, для каждой структурной модификации ( $R32$  и  $C2/c$ ) знаки упомянутых выше взаимодействий не меняются, но их величины разнятся, что приводит к различию  $T_N$  (6,5 и 8,5 К).

Итак, в работе проведено исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  двухфазного кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в температурном диапазоне 2–300 К для двух ориентаций внешнего магнитного поля. Установлено, что обе структурные модификации ( $R32$  и  $C2/c$ ) лантан-хромового бората упорядочиваются антиферромагнитно, при этом каждая из них имеет собственную температуру Нееля (6,5 и 8,5 К). На данный момент до конца не ясно, какой фазе соответствуют указанные значения  $T_N$ . Показано, что при температуре  $T > 60$  К магнитная восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейса с эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}} = 3,86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$  и температурой Кюри–Вейса  $\theta = -23$  К. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных в рамках модели для гейзенберговских цепочек взаимодействующих спинов в классическом пределе с учетом межцепочечного обменного взаимодействия получена при  $T > 15$  К для следующих констант обменных взаимодействий: антиферромагнитный внутрицепочечный обмен  $J/k = 4,8$  К, и ферромагнитный межцепочечный обмен  $J'/k = -0,28$  К.

1. A.A. Ballman, *Am. Mineral.* **47**, 1380 (1962).
2. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, *Prog. Cryst. Growth Ch.* **31**, 179 (1995).
3. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
4. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
5. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
6. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J.G. Sole, Y. Huang, A. Jiang, and C. Tu, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 1171 (2001).
7. M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, and Z. Luo, *Opt. Commun.* **208**, 163 (2002).
8. J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M.V. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B* **82**, 094411 (2010).

9. E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, and B. Buchner, *Phys. Rev. B* **76**, 054446 (2007).
10. L. Gondek, A. Szytu, J. Przewonik, J. Zukrowski, A. Prokhorov, L. Chernush, E. Zubov, V. Dyakonov, R. Duraj, and Yu. Tyvanchuk, *J. Solid State Chem.* **210**, 30 (2014).
11. E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, V.A. Chernyshev, E.Yu. Borovikova, V.V. Maltsev, and N.I. Leonyuk, *J. Phys.: Conf. Ser.* **737**, 012035 (2016).
12. А.Н. Блудов, Ю.А. Савина, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, Н.Н. Кузьмин, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, *ФНТ* **44**, 554 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 423 (2018)].
13. А.Н. Блудов, Ю.А. Савина, М.И. Кобец, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, Н.Н. Кузьмин, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, *ФНТ* **44**, 592 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 453 (2018)].
14. A. Bludov, Yu. Savina, M. Kobets, V. Khrustalyov, V. Savitsky, S. Gnatchenko, T. Zajarniuk, A. Lynnyk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, N. Kuzmin, V. Mal'tsev, and N. Leonyuk, *Features of magnetic and magnetoelectric properties, and H-T phase diagram of GdCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*, подана в журнал *Phys. Rev. B*.
15. P.A. Plachinda and E.L. Belokoneva, *Cryst. Res. Technol.* **43**, 157 (2008).
16. В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, *Журнал структурной химии* **52**, 721 (2011) [*J. Structural Chem.* **52**, 699 (2011)].
17. E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, and N.I. Leonyuk, *Vib. Spectrosc.* **68**, 82 (2013).
18. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, and V.V. Podbel'skiy, *Crystals* **9**, 100 (2019).
19. Н.Н. Кузьмин, В.В. Мальцев, Е.А. Волкова, Н.И. Леонюк, К.Н. Болдырев, А.Н. Блудов, *Синтез, спектроскопические и магнитные свойства кристаллов TbCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Неорганические материалы*, в печати.
20. J. Bonner and M. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
21. M.E. Fisher, *Amer. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
22. H.J. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2790 (1996).

## Магнітні властивості кристалу LaCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

О.М. Блудов, Ю.О. Савіна, В.О. Пащенко,  
С.Л. Гнатченко, І.В. Колодій, В.В. Мальцев,  
М.М. Кузьмін, М.І. Леонюк

Проведено дослідження магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  двофазного ( $R32+C2/c$ ) кристала LaCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> у температурному діапазоні 2–300 К для двох орієнтацій зовнішнього магнітного поля. Встановлено, що обидві структурні модифікації лантанового хромоборату впорядковуються антиферомагнітно, при цьому кожна з них має власну температуру Нееля (6,5 та 8,5 К). Показано, що при температурі  $T > 60$  К магнітна сприйнятливості  $\chi(T)$  добре характеризується законом Кюрі–Вейса з ефективним магнітним моментом  $\mu_{\text{eff}} = 3,86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$  та температурою Кюрі–Вейса  $\theta = -23$  К. У межах моделі для гейзенберзьких ланцюжків спінів з урахуванням міжланцюжкової обмінної взаємодії отримано наступні константи обмінних взаємодій: антиферомагнітна обмінна взаємодія в ланцюжках  $J/k = 4,8$  К та феромагнітна міжланцюжкова обмінна взаємодія  $J'/k = -0,28$  К.

Ключові слова: антиферомагнетик, низькорозмірний магнетизм, рідкоземельний хромоборат, магнітна сприйнятливості.

## Magnetic properties of LaCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal

A.N. Bludov, Yu.O. Savina, V.A. Pashchenko,  
S.L. Gnatchenko, I.V. Kolodiy, V.V. Mal'tsev,  
N.N. Kuzmin, and N.I. Leonyuk

The magnetic susceptibility  $\chi(T)$  of two-phase ( $R32+C2/c$ ) crystal LaCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in the temperature range 2–300 K for two orientations of the external magnetic field has been investigated. It is established that both phases of lanthanum chromium borate are ordered antiferromagnetically, and each phase has its own Neel temperature (6.5 and 8.5 K). It is shown that at  $T > 60$  K the magnetic susceptibility obeys the Curie–Weiss law with the effective magnetic moment  $\mu_{\text{eff}} = 3.86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$  and Curie–Weiss temperature  $\theta = -23$  K. Within the frames of the Heisenberg model for spin chains and taking into account the interchain exchange interaction, the following exchange interaction constants were obtained: the antiferromagnetic intrachain exchange interaction  $J/k = 4.8$  K and the ferromagnetic interchain one  $J'/k = -0.28$  K.

Keywords: antiferromagnet, low-dimensional magnetism, rare-earth chromoborate, magnetic susceptibility.