

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

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, Харьков, 61103, Украина  
E-mail: bludov@ilt.kharkov.ua

T. Zajarniuk, A. Lynnyk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw 02-668, Poland

И.В. Колодий

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

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 16 апреля 2020 г., опубликована онлайн 26 мая 2020 г.

Проведены структурные, магнитные и тепловые исследования  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Структурные исследования показали, что образец является двухфазным, содержание ромбоэдрической ( $R32$ ) и моноклинной ( $C2/c$ ) фаз одинаково в пределах точности метода. Для каждой фазы определены параметры решетки (ромбоэдрическая:  $a = 9,461 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,488 \text{ \AA}$ ; моноклинная:  $a = 7,394 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,450 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,9^\circ$ ). Установлено, что обе структурные модификации диспрозий-хромового бората упорядочиваются антиферромагнитно, при этом каждая из них имеет собственную температуру Нееля (ромбоэдрическая:  $T_{N1} = 9,1 \text{ K}$ , моноклинная:  $T_{N2} = 7,5 \text{ K}$ ). Обнаружены спонтанные магнитные фазовые переходы при температурах 3,6; 4,6; 5,5; 5,7 К. Обсуждается природа этих переходов.

Ключевые слова: диспрозий-хромовый борат, спонтанный спин-ориентационный переход.

### 1. Введение

Диспрозий-хромовый борат  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  является представителем весьма многочисленного семейства боратов  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $R = \text{La-Lu}$ ,  $\text{Y}$ ;  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ ) [1,2]. Кристаллы данного семейства обладают интересными оптическими [3,4] и магнитными [5] свойствами, а также демонстрируют сильную связь между магнитной, электрической и упругой подсистемами [6,7]. Соединения с двумя магнитными подсистемами, редкоземельно-хромовые и редкоземельно-железистые бораты, привлекают исследователей своими магнитными и магнитоэлектрическими свойствами. На данный момент магнитные свойства железистых боратов хорошо изучены [5,6,8–21], в то время как исследованию свойств подсемейства  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  посвящено небольшое число публикаций [22–30].

В работах [22,23] показано, что для редкоземельно-хромовых боратов характерны две структурные модификации: ромбоэдрическая (пространственная группа

$R32$ ) и моноклинная ( $C2/c$ ), которые во многих случаях сосуществуют в кристаллах, а их соотношение зависит от редкоземельного элемента, концентрации исходных компонентов в расплаве и условий роста кристаллов. Обе модификации упрощенно 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  $\text{RO}_6$ . Основными отличиями этих модификаций является разная топология цепочек и небольшое различие  $\text{Cr-Cr}$  расстояний в цепочках.

Редкоземельно-хромовые бораты с  $\text{Nd}$  [24],  $\text{Eu}$  [25],  $\text{Sm}$  [26],  $\text{Gd}$  [27],  $\text{Tb}$  [29] и  $\text{La}$  [30] упорядочиваются антиферромагнитно с температурой Нееля  $T_N$  в диапазоне температур 6,5–10 К. Для двухфазных ( $R32+C2/c$ ) кристаллов  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  обнаружены по два значения  $T_N$  в указанном диапазоне температур, которые отличаются примерно на 2 К. Кроме того, экспериментально обнаружены проявления низкой размерности хромовой подсистемы. Также в указанных

выше работах определена константа обменного взаимодействия между ионами хрома в цепочке ( $J$ ), которая для всех исследованных редкоземельно-хромовых боратов является антиферромагнитной с величиной  $2,8 \text{ К} < J < 4,8 \text{ К}$  [24–30], при этом межцепочечное взаимодействие ( $J'$ ) оказалось ферромагнитным  $-0,7 \text{ К} < J' < -0,3 \text{ К}$  [26,29,30]. Для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  обнаружен спонтанный спин-ориентационный фазовый переход при  $T = 5 \text{ К}$ . Можно предположить, что такой же переход должен наблюдаться и в случае диспрозий-хромового бората.

В работе представлены результаты исследований кристаллической структуры, магнитных и тепловых свойств кристаллов  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

## 2. Образцы и детали экспериментов

Кристаллы диспрозий-хромового бората выращивались по методике, описанной в [29], из раствора-расплава на основе тримolibдата калия  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , который синтезировался по реакции  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{ MoO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  непосредственно на первой стадии процесса выращивания. При этом концентрация  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в исходной шихте составляла 60 мас.%. Полученные кристаллы отмывались в соляной кислоте. Они имели четко выраженную огранку, характерную для представителей данного семейства с ромбоэдрической структурой, и размеры до нескольких долей миллиметра.

Структурные исследования порошковых образцов проводились при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  с применением селективно поглощающего Ni-фильтра. Дифрагированное излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности кристаллов  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  проводились при помощи СКВИД-магнито-

метра MPMS-XL7 в температурном интервале 2–270 К и магнитных полях до 70 кЭ для двух различных ориентаций внешнего магнитного поля: вдоль оси  $c^*$  (в случае ромбоэдрической структуры эта ось совпадает с кристаллографической осью  $c$ ) и перпендикулярно ей. Для измерений намагниченности использовался образец, собранный из 11 кристаллов, расположенных на плексигласовом держателе. Кристаллы крепились на держателе при помощи тонкого слоя вакуумной смазки. Они были размещены таким образом, чтобы их соответствующие грани и ребра были параллельны, т.е. был сформирован образец достаточно большой массы и при этом сохранена *монокристалличность*. Направление одной оси совпадало для всех кристаллов (ось  $a$  для случая ромбоэдрической структуры), разориентация для оси  $c$  не превышала  $\pm 5^\circ$ . Общая масса кристаллов составила 0,33 мг. Измерения теплоемкости кристаллов проводились при помощи установки PPMS в диапазоне температур 2–300 К и магнитных полях до 5 кЭ. Для измерения теплоемкости использовались 6 кристаллов общей массой 0,16 мг. Кристаллы выкладывались на калориметр наибольшими по площади гранями, образованными плоскостями типа  $(10\bar{1}1)$  для случая ромбоэдрической структуры. При этом внешнее магнитное поле прикладывалось под углом  $42^\circ$  к оси  $c^*$ . Для создания хорошего теплового контакта использовалась вакуумная смазка.

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Структурные исследования

Дифрактограмма порошкового образца  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  показана на рис. 1. Количественный фазовый анализ образца и определение параметров решетки фаз проводились по методу Ритвельда [31] с помощью программного обеспечения BRASS 2.0 [32]. В результате проведенного

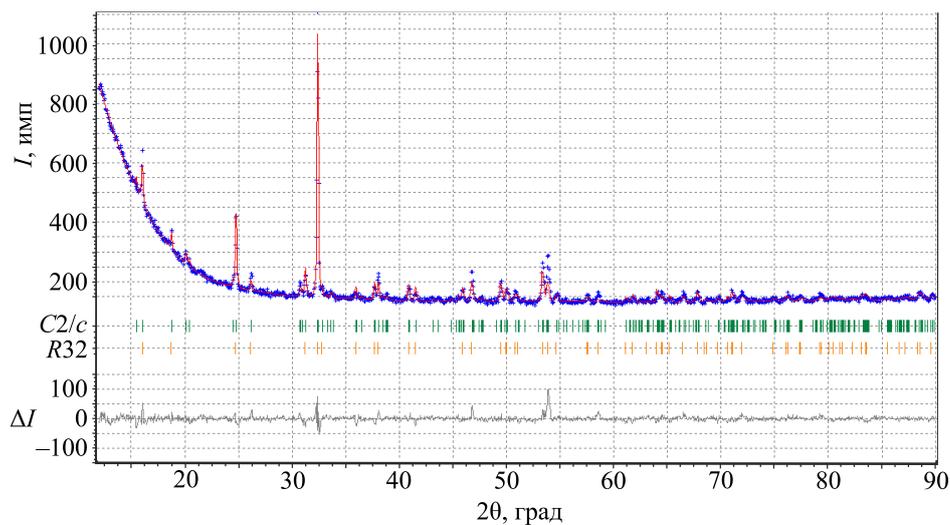


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Дифрактограмма поликристаллического образца  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  показана синими символами (+). Красная кривая — результаты расчета по методу Ритвельда. Серая кривая в нижней части рисунка — разница между экспериментальными данными и расчетом. Вертикальные штрихи показывают положение брэгговских рефлексов для ромбоэдрической и моноклинной фаз.

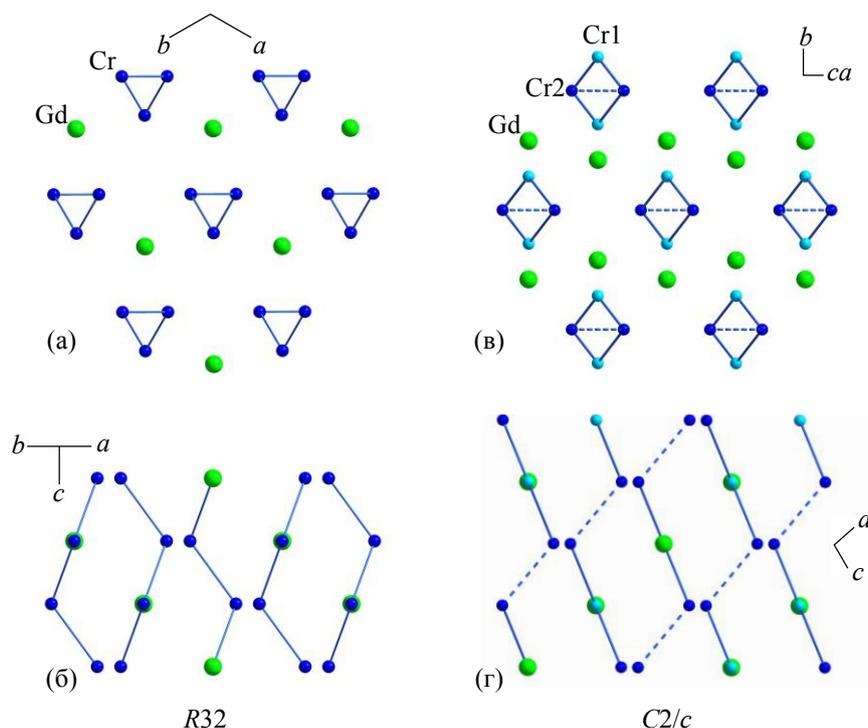


Рис. 2. Кристаллическая структура ромбоэдрической (а), (б) и моноклинной (в), (г) фаз соединения  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показаны только магнитные атомы. (а), (в) — вид вдоль цепочек хрома, (б), (г) — вид перпендикулярно цепочкам.

анализа обнаружено, что исследуемый образец является двухфазным, содержание ромбоэдрической и моноклинной фаз одинаково в пределах точности метода (3%). Параметры решетки ромбоэдрической и моноклинной фаз имеют следующие значения:  $R32$  —  $a = 9,461 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,488 \text{ \AA}$ ;  $C2/c$  —  $a = 7,394 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,450 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,9^\circ$ . На рис. 2 показаны структуры ромбоэдрической и моноклинной фаз, атомы бора и кислорода опущены. Для ромбоэдрической структуры Cr–Cr расстояние в цепочке составляет  $3,083 \text{ \AA}$ . Для моноклинной структуры, благодаря наличию двух позиций хрома в решетке, характерны два Cr–Cr расстояния в цепочке:  $d_{\text{Cr1-Cr2}} = 3,018 \text{ \AA}$  (сплошная линия),  $d_{\text{Cr2-Cr2}} = 3,250 \text{ \AA}$  (штриховая линия). Таким образом, в случае ромбоэдрической фазы обменное взаимодействие в цепочке однородно, для моноклинной структуры должна наблюдаться модуляция взаимодействия.

### 3.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости

На рис. 3 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  диспрозий-хромового бората для двух ориентаций магнитного поля ( $H||c^*$  и  $H\perp c^*$ ) величиной  $0,5 \text{ кЭ}$ . Для сравнения штриховой линией показана магнитная восприимчивость кристалла  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [30]. Видно, что вклад диспрозиевой подсистемы в восприимчивость доминирует для обоих направлений магнитного поля. Анизотропия магнитной восприимчивости, в свою очередь, обусловлена одноионной анизотропией  $\text{Dy}^{3+}$ . Температурные зависимости

магнитной восприимчивости  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  не подчиняются закону Кюри–Вейса. Сложности, возникающие с описанием магнитной восприимчивости диспрозий-хромового бората, связаны с отсутствием информации о параметрах кристаллического поля для иона  $\text{Dy}^{3+}$  в обеих структурных модификациях  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Температурные зависимости магнитной восприимчивости для двух направлений магнитного поля ( $H||c^*$  и  $H\perp c^*$ ) качественно подобны. При охлаждении ниже  $T = 6,5 \text{ К}$  восприимчивость начинает быстро возрастать, при  $5 \text{ К}$

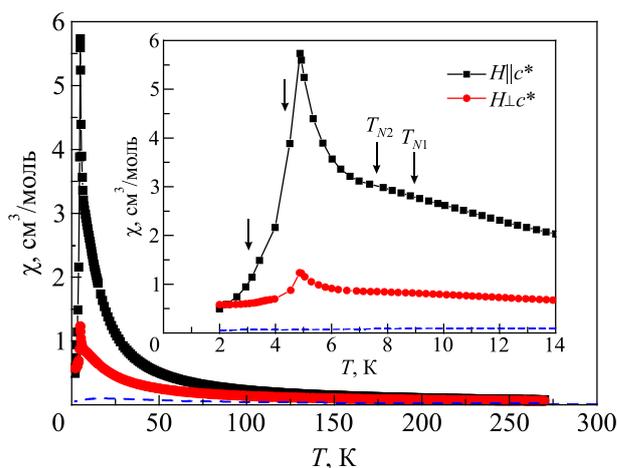


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные во внешнем магнитном поле  $0,5 \text{ кЭ}$  для двух ориентаций ( $H||c^*$  и  $H\perp c^*$ ). Штриховая линия — температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [30].

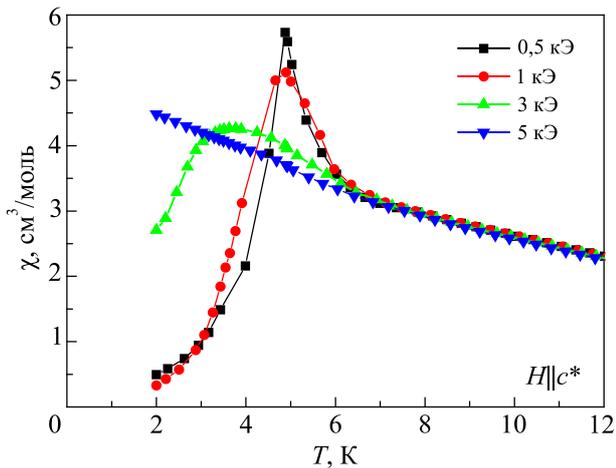


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в магнитных полях  $H = 0,5; 1; 3; 5$  кЭ для ориентации  $H \parallel c^*$ .

достигает максимального значения и затем резко уменьшается. При этом явно виден двухступенчатый характер этого уменьшения. Такое поведение восприимчивости, по нашему мнению, связано со спин-ориентационным фазовым переходом в антиферромагнитную фазу с анизотропией типа «легкая ось». Такой переход ранее обнаружен для  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [29],  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [5]. Для каждой структурной модификации, по всей видимости, характерна собственная температура перехода, с чем и связано двухступенчатое уменьшение восприимчивости. Также каждая фаза имеет собственную температуру Нееля (по результатам исследования теплоемкости  $T_N = 9,1$  и  $7,5$  К). Переходы фаз в магнитоупорядоченное состояние никак не проявляются на температурных зависимостях магнитной восприимчивости. Температура спин-ориентационного перехода понижается при увеличении магнитного поля (см. рис. 4) и стремится к 0 К при  $H > 3$  кЭ и, по всей видимости, при  $H < 5$  кЭ.

### 3.3. Полевые зависимости намагниченности в упорядоченном состоянии

На рис. 5 показаны полевые зависимости намагниченности  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  для двух ориентаций магнитного поля ( $H \parallel c^*$  и  $H \perp c^*$ ), полученные при  $T = 2$  К. Зависимости демонстрируют анизотропию магнитных свойств кристалла, которая обусловлена анизотропией иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Полевые зависимости диспрозий-хромового бората качественно схожи с соответствующими зависимостями для  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Спин-ориентационные переходы, обнаруженные при анализе температурных зависимостей магнитной восприимчивости, также проявляются в полевых зависимостях намагниченности в виде скачков намагниченности в полях:  $H = 1,6$  и  $3,2$  кЭ при  $T = 2$  К;  $H = 1,2$  кЭ при  $T = 4$  К (рис. 6). Более явно эти особенности видны на полевых зависимостях  $dM/dH(H)$  (вставка на рис. 6). Кроме того, на дифференциальных

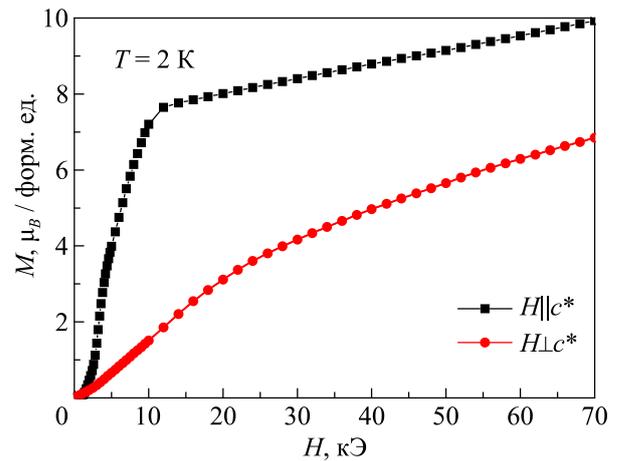


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  для двух ориентаций магнитного поля ( $H \parallel c^*$  и  $H \perp c^*$ ) при  $T = 2$  К.

полевых зависимостях намагниченности наблюдаются две дополнительные особенности для каждой кривой в более сильных магнитных полях ( $H = 6,5$  и  $9,5$  кЭ при  $T = 2$  К;  $H = 5,6$  и  $8,8$  кЭ при  $T = 4$  К). Можно предположить, что спин-ориентационный переход в обеих структурных модификациях происходит в два этапа с возникновением промежуточных магнитных фаз.

### 3.4. Удельная теплоемкость

На рис. 7 показана температурная зависимость удельной теплоемкости  $C(T)$  образца, полученная в отсутствие магнитного поля. Большой разброс экспериментальных точек в высокотемпературном диапазоне связан с малой массой образца. При  $T < 10$  К на температурной зависимости удельной теплоемкости наблюдаются несколько особенностей. Отмеченные на рис. 7 стрелками две  $\lambda$ -аномалии ( $T_N = 9,1$  и  $7,5$  К) являются

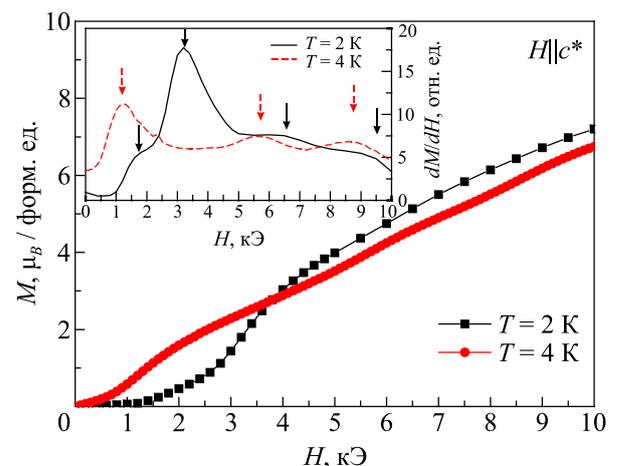


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 2$  и  $4$  К для  $H \parallel c^*$ . На вставке показаны производные указанных зависимостей. Сплошными и штриховыми стрелками обозначены особенности на кривых для  $T = 2$  и  $4$  К.

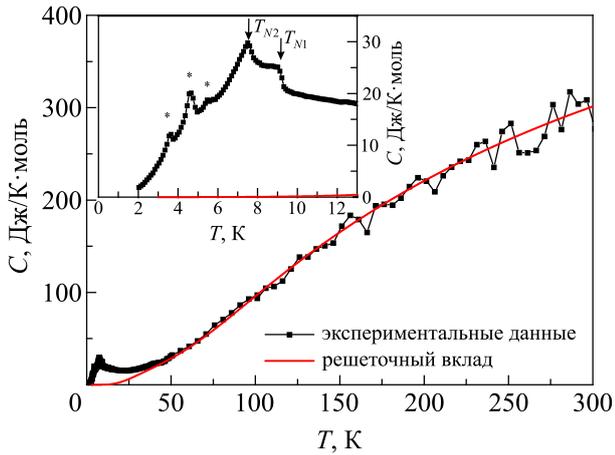


Рис. 7. Температурная зависимость удельной теплоемкости  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , измеренная в нулевом магнитном поле. Линией показан решеточный вклад в теплоемкость.

проявлением магнитного упорядочения в ромбоэдрической и моноклинной структурных модификациях. Учитывая, что  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  с ромбоэдрической структурой упорядочивается при  $T_N = 8,8 \text{ K}$  [29], можно вполне обоснованно предполагать, что ромбоэдрическая фаза  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  упорядочивается при  $T_{N1} = 9,1 \text{ K}$ , а моноклинная — при  $T_{N2} = 7,5 \text{ K}$ . Оставшиеся особенности, отмеченные на рис. 7 звездочками, связаны, по-видимому, со спин-ориентационными переходами, происходящими в образце. Более детальный анализ этих особенностей и их трансформация во внешнем магнитном поле описаны далее.

Теплоемкость  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > 2 \text{ K}$  можно представить в виде суммы магнитного и решеточного вкладов. Решеточный вклад в теплоемкость аппроксимирован выражением (1), параметры которого определялись по экспериментальной зависимости теплоемкости при  $T > 50 \text{ K}$ .

$$C_{\text{реш}} = k_B N_A \times \left[ 3n_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \sum_{i=1}^7 n_i \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2} \right]. \quad (1)$$

Таблица 1. Значения параметров  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_i$ ,  $\theta_i$ , которые получены при описании теплоемкости  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  с помощью выражения (1) в температурном диапазоне 50–300 К

$D$		$i$	1	2	3	4	5	6	7
$n_D$ ,	3	$n_i$	1	21	9	8	4	4	8
$\theta_D$ , К	197	$\theta_i$ , К	127	427	681	994	1088	1395	1847

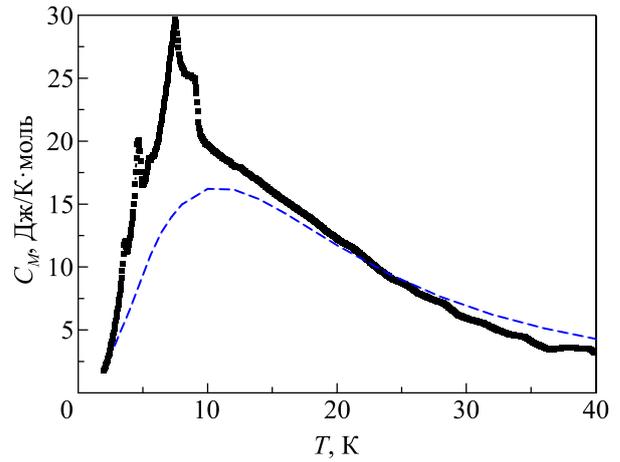


Рис. 8. Магнитная теплоемкость  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в отсутствие магнитного поля. Штриховой линией показана теплоемкость гейзенберговской цепочки спинов  $s = 3/2$  с антиферромагнитным взаимодействием  $J = 4 \text{ K}$  [34].

Здесь  $k_B$  — константа Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $\theta_D$  и  $\theta_i$  — температуры Дебая и Эйнштейна,  $n_D$  и  $n_i$  — число соответствующих колебательных мод. Первое слагаемое описывает вклад в теплоемкость от акустических фононов (теплоемкость Дебая), второе слагаемое учитывает вклады оптических фононов (теплоемкость Эйнштейна). В табл. 1 указаны параметры  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_i$ ,  $\theta_i$ , для которых получено описание экспериментальных данных в температурном диапазоне 50–300 К.

Зная решеточный вклад в теплоемкость, можно определить магнитный вклад. Магнитная теплоемкость  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в отсутствие магнитного поля показана на рис. 8. Видно, что магнитная теплоемкость демонстрирует достаточно большие значения для температур, значительно выше магнитного упорядочения. Такое поведение, по нашему мнению, является проявлением низкой размерности хромовой подсистемы. Для сравнения на рисунке показана магнитная теплоемкость гейзенберговской цепочки спинов  $s = 3/2$  с антиферромагнитным взаимодействием  $J = 4 \text{ K}$  [34].

На рис. 9 показаны две низкотемпературные особенности на температурной зависимости теплоемкости. Символами показаны данные, полученные при помощи стандартного протокола измерения, линиями — данные, полученные при помощи так называемого «теплого импульса», дополнительной опции, доступной при измерении теплоемкости с помощью установки PPMS,

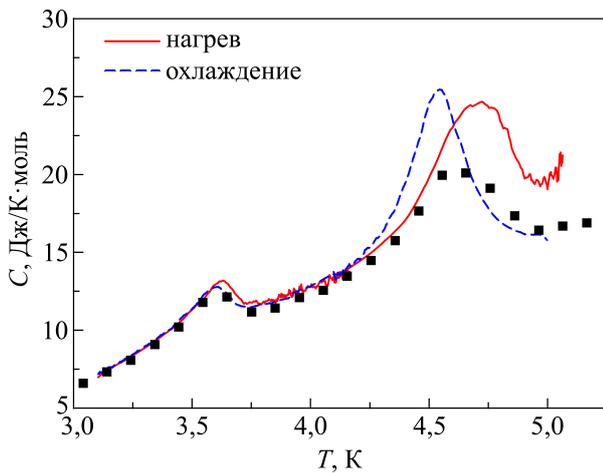


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость теплоемкости  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Символами изображены данные, полученные при помощи стандартного протокола измерения. Линии — данные, полученные при помощи так называемого «теплого импульса».

технические детали описаны в [35]. Упомянутая опция помогает более точно определить существует ли температурный гистерезис фазового перехода или нет, т.е. установить род фазового перехода. При этом абсолютные величины теплоемкости, полученные с помощью «теплого импульса», могут отличаться от истинных. Видно, что магнитные переходы при  $T = 3,6$  и  $4,6$  К демонстрируют температурный гистерезис, что указывает на первородность этих переходов. Для остальных особенностей теплоемкости ( $T = 5,5; 5,7; 7,5; 9,1$  К) гистерезис обнаружен не был.

Изменение температур фазовых переходов, происходящих в двухфазном образце  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , во внешнем магнитном поле показано на рис. 10. Температуры двух низкотемпературных переходов уменьшаются при увеличении магнитного поля, по всей видимости, эти переходы перестают существовать в полях выше некоторого критического для каждого перехода поля. Такое

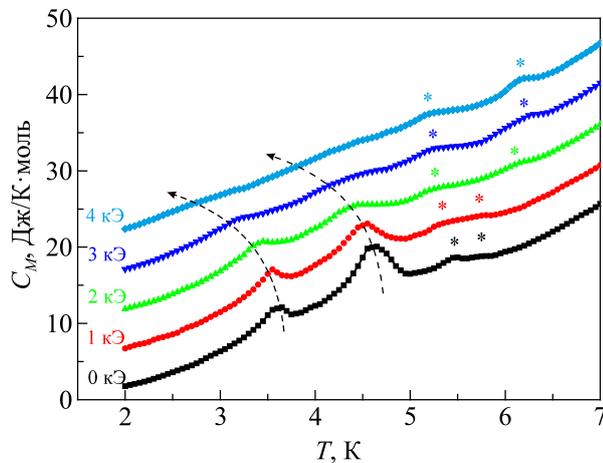


Рис. 10. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , полученные при приложении магнитного поля под углом  $42^\circ$  к оси  $c^*$  и значениях напряженности  $H = 0; 1; 2; 3; 4$  кЭ.

поведение переходов коррелирует с результатами исследований магнитной восприимчивости и намагниченности. При  $T = 5,5$  и  $5,7$  К ( $H = 0$  кЭ) наблюдаются две близко расположенные особенности на теплоемкости. Эти особенности, по-нашему мнению, также связаны с магнитными фазовыми превращениями. Видно, что под действием магнитного поля температура одной особенности увеличивается, а температура другой уменьшается. При этом абсолютные изменения этих температур можно назвать незначительными. Исходя из описанного выше, можно предположить, что в каждой из структурных модификаций происходит двухступенчатый спин-ориентационный фазовый переход из легкоплоскостного антиферромагнитного состояния в легкоосное с появлением промежуточной магнитной фазы. Такое поведение образца существенным образом отличается от поведения  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [33] и больше напоминает магнитную фазовую диаграмму кристалла  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [36]. Также о возникновении промежуточной фазы для кристалла  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  общается в работе [29].

#### 4. Заключение

Структурные исследования  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  показали, что образец является двухфазным, содержание ромбоэдрической и моноклинной фаз в образце примерно одинаково. Были определены параметры решетки ромбоэдрической ( $a = 9,461 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,488 \text{ \AA}$ ) и моноклинной фаз ( $a = 7,394 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,450 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,9^\circ$ ). Магнитные и тепловые исследования позволили определить температуры Нееля для каждой из фаз (ромбоэдрическая:  $T_{N1} = 9,1$  К, моноклинная:  $T_{N2} = 7,5$  К) и обнаружить четыре магнитных фазовых перехода в упорядоченном состоянии, из которых два являются переходами первого рода. Высказано предположение, что в каждой структурной модификации происходит двухступенчатый спин-ориентационный фазовый переход. При анализе температурной зависимости магнитной теплоемкости обнаружены проявления низкой размерности хромовой подсистемы.

Эта работа частично поддержана Национальным Научным Центром Польши в рамках проекта № 2018/31/B/ST3/03289. Исследования по кристаллизации и кристаллической структуре редкоземельно-хромовых боратов поддержаны Российским Научным Фондом, грант № 19-12-00235.

1. A.A. Ballman, *Am. Mineral.: J. Earth Planetary Material.* **47**, 1380 (1962).
2. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **31**, 179 (1995).
3. 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).
4. M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, and Z. Luo, *Opt. Commun.* **208**, 163 (2002).

5. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
6. 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)].
7. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temero, and C.W. Chu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
8. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temero, and D. Velikanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7975 (2006).
9. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, and A. Vorotynov, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 386002 (2012).
10. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temero, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 206002 (2010).
11. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, and A. Vorotynov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **340**, 012065 (2012).
12. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temero, and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 196227 (2007).
13. H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, and V.T. Temero, *Phys. Rev. B* **78**, 214407 (2008).
14. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temero, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 365209 (2008).
15. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. B* **81**, 094429 (2010).
16. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temero, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
17. А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФТТ* **50**, 77 (2008) [*Phys. Solid State* **50**, 79 (2008)].
18. M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temero, *Physika B* **18**, 3430 (2011).
19. А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков, *ЖЭТФ* **126**, 887 (2004) [*JETP* **99**, 766 (2004)].
20. В.А. Бедарев, М.И. Пащенко, М.И. Кобец и др., *ФНТ* **39**, 219 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 167 (2013)]; А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др., *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
21. Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, *ЖЭТФ* **133**, 810 (2008) [*JETP* **106**, 723 (2008)].
22. В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, *ЖСХ* **52**, 721 (2011) [*J. Struct. Chem.* **52**, 699 (2011)].
23. E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, and N.I. Leonyuk, *Vib. Spectrosc.* **68**, 82 (2013).
24. 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).
25. 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).
26. 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).
27. А.Н. Блудов, Ю.А. Савина, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, В.В. Мальцев, Н.Н. Кузьмин, Н.И. Леонюк, *ФНТ* **44**, 554 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 423 (2018)].
28. 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)].
29. Н.Н. Кузьмин, В.В. Мальцев, Е.А. Волкова, Н.И. Леонюк, К.Н. Болдырев, А.Н. Блудов, *Неорганические материалы*, в печати.
30. А.Н. Блудов, Ю.А. Савина, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, И.В. Колодий, В.В. Мальцев, Н.Н. Кузьмин, Н.И. Леонюк, *ФНТ* **46**, 767 (2020) [*Low Temp. Phys.* **46**, № 6 (2020)].
31. *The Rietveld Method. International Union of Crystallography*, R.A. Young (ed.), Oxford University Press (1993).
32. J. Birkenstock, R.X. Fischer, and T. Messner, *Z. Kristallogr. Suppl.* **23**, 237 (2006).
33. E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temero, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Büchner, and R. Klingeler, *Eur. Phys. J. B* **62**, 123 (2008).
34. H.W.J. Blöte, *Physica* **78**, 302 (1974).
35. *Quantum Design, Physical Property Measurement System, Heat Capacity Option User's Manual*, Quantum Design, San Diego (1999).
36. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, V.L. Temero, and E.V. Eremin, *ФНТ* **39**, 1202 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 936 (2013)].

#### Магнітні властивості $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$

О.М. Блудов, Ю.О. Савина, В.О. Пащенко,  
С.Л. Гнатченко, Т. Zajarniuk, А. Луппук,  
М.У. Gutowska, А. Szewczyk, І.В. Колодій,  
В.В. Мальцев, М.М. Кузьмін, М.І. Леонюк

Проведено структурні, магнітні та теплові дослідження  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Структурні дослідження показали, що зразок є двофазним, вміст ромбодричної ( $R32$ ) та моноклінної ( $C2/c$ ) фаз однаковий у межах точності методу. Визначено параметри ґратки для кожної фази (ромбодрична:  $a = 9,461 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,488 \text{ \AA}$ ; моноклінна:  $a = 7,394 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,450 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,9^\circ$ ). Встановлено, що обидві структурні модифікації діспрозій-хромового бората упорядковуються антиферомагнітно, при цьому кожна з них має власну температуру Нееля (ромбодрична:  $T_{N1} = 9,1 \text{ K}$ , моноклінна:  $T_{N2} = 7,5 \text{ K}$ ). Виявлено спонтанні магнітні фазові переходи при температурах 3,6; 4,6; 5,5; 5,7 K. Обговорюється природа цих переходів.

Ключові слова: діспрозій-хромовий борат, спонтанний спін-орієнтаційний перехід.

### Magnetic properties of $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$

A.N. Bludov, Yu.O. Savina, V.A. Pashchenko,  
S.L. Gnatchenko, T. Zajarniuk, A. Lynnyk,  
M.U. Gutowska, A. Szewczyk, I.V. Kolodiy,  
V.V. Mal'tsev, N.N. Kuzmin, N.I. Leonyuk

Structural, magnetic, and thermal studies of  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  were carried out. Structural studies showed that the sample contains two phases, the contents of the rhombohedral ( $R\bar{3}2$ ) and monoclinic ( $C2/c$ ) phases are the same within the accuracy of the method. The lattice parameters for each phase were determined

(the rhombohedral:  $a = 9.461 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.488 \text{ \AA}$ ; the monoclinic:  $a = 7.394 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.450 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.9^\circ$ ). It was found that both structural modifications of dysprosium-chromium borate are ordered antiferromagnetically, with its own Néel temperature (rhombohedral:  $T_{N1} = 9.1 \text{ K}$ , monoclinic:  $T_{N2} = 7.5 \text{ K}$ ). Spontaneous magnetic phase transitions were detected at temperatures of 3.6; 4.6; 5.5; 5.7 K. The nature of these transitions was discussed.

Keywords: dysprosium-chromium borate, spontaneous spin-orientation transition.