

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

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*

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

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

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2017 г., опубликована онлайн 27 марта 2018 г.

Проведено исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в температурном диапазоне 2–300 К для двух ориентаций внешнего магнитного поля:  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . Установлено, что гадолиниевый хромовый борат упорядочивается антиферромагнитно при  $T_N = 7$  К. Обнаружено, что при  $T > 10$  К магнитные свойства кристалла изотропны, что характерно для чисто спиновых состояний ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Показано, что магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  соединения  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > T_N$  хорошо описывается одномерной спиновой моделью для системы ферромагнитных цепочек ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с обменом  $2J/k = -13,6$  К и с антиферромагнитным взаимодействием  $2J'/k = +0,72$  К между цепочками. При этом гадолиниевая подсистема подмагничена антиферромагнитно благодаря обменному  $f-d$ -взаимодействию, что дает  $\theta_{\text{Gd}} = -2,8$  К. Сделано предположение, что соединение  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в магнитоупорядоченном состоянии является антиферромагнетиком с анизотропией типа «легкая плоскость».

Проведено дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в температурному діапазоні 2–300 К для двох орієнтацій зовнішнього магнітного поля:  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . Встановлено, що гадолінієвий хромовий борат впорядковується антиферомагнітно при  $T_N = 7$  К. Виявлено, що при  $T > 10$  К магнітні властивості кристала ізотропні, що характерно для суто спинових станів іонів  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$ . Показано, що магнітна сприйнятливості  $\chi(T)$  сполуки  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > T_N$  добре описується одновимірною спіноювою моделлю для системи феромагнітних ланцюжків іонів  $\text{Cr}^{3+}$  з обміном  $2J/k = -13,6$  К та з антиферомагнітною взаємодією  $2J'/k = +0,72$  К між ланцюжками. При цьому гадолінієва підсистема підмагнічена антиферомагнітно завдяки обмінній  $f-d$ -взаємодії, що дає  $\theta_{\text{Gd}} = -2,8$  К. Зроблено припущення, що сполука  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  у магнітвпорядкованому стані є антиферомагнетиком з анізотропією типу «легка площина».

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнетики;  
75.40.Cx Статическая восприимчивость.

Ключевые слова: антиферромагнетик, редкоземельный хромоборат, магнитная восприимчивость.

Гадолиниевый хромовый борат  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  — представитель обширного 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 демонстрируют необычные оптические, магнитные и магнитоэлектрические эффекты, а также обладают хорошими механическими свойствами. Некоторые из них являются мультиферроиками, что в значительной степени привлекает интерес исследователей [3–7]. Редкоземельные бораты с двумя магнитными

подсистемами (где R — 4f-элемент группы лантаноидов, M — 3d-металл Fe или Cr) благодаря  $f-d$ -взаимодействию демонстрируют ряд необычных магнитных свойств. Отметим, что свойства редкоземельных ферроборатов в настоящее время довольно хорошо исследованы (см. обзорные работы [3,4,8] и ссылки в них), а данные об особенностях редкоземельных хромоборатов ограничиваются только несколькими работами [9–13]. На ранних этапах исследований семейства боратов  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  (R = Y, La–Lu; M = Al, Ga, Sc, Fe, Cr) по-

лагалось, что их структура относится только к тригональной системе типа природного минерала хантита  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  с пространственной группой  $R32$  ( $D_3^7$  с  $Z = 3$ ) [2,9], но в дальнейшем, например в работах [10,11], была показана возможность получения иной структурной модификации с моноклинной системой с пространственной группой  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$  с  $Z = 4$ ) в зависимости от условий роста кристаллов. Обе модификации имеют очень близкие структуры. Исследуемые образцы могут быть двухфазными, что иногда усложняет интерпретацию результатов экспериментов. Однако в вышеупомянутых работах подчеркивается, что для кристаллов  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$  характерна только тригональная кристаллическая структура  $R32$ .

Согласно результатам структурных исследований [2], соединение  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 9,482(7)$  Å и  $c = 7,482(5)$  Å для  $R32$ . Кристаллическая структура содержит геликоидальные цепочки октаэдров  $\text{CrO}_6$ , направленные вдоль тригональной оси  $c$ . Цепочки формируют единую трехмерную структуру при помощи связей через тригональные призмы  $\text{GdO}_6$  и два типа плоских треугольных групп  $\text{VO}_3$ . При этом каждая призма  $\text{GdO}_6$  связана с тремя соседними цепочками октаэдров  $\text{CrO}_6$ . Исходя из топологических особенностей построения цепочек октаэдров  $\text{CrO}_6$ , можно выделить два пути возможных обменных взаимодействий в системе: обмен внутри цепочки  $\text{Cr}-\text{O}_2-\text{Cr}$  через кислороды октаэдров  $\text{CrO}_6$  и обмен между цепочками  $\text{Cr}-\text{O}_2-\text{Cr}$  через кислороды призмы  $\text{GdO}_6$ . Амплитуда и знак этих взаимодействий определяются расстоянием  $\text{Cr}-\text{Cr}$  (внутри  $3,0832(4)$  Å, между  $4,4309(4)$  Å) и/либо углами  $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$  ( $\text{Cr}-\text{O}-\text{Gd}-\text{O}-\text{Cr}$ ) обменных связей.

Проведенные ранее магнитные исследования хромоборатов  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  с  $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  показали, что эти соединения антиферромагнитно упорядочиваются при температурах около 8 К ( $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [9,12]), 5 К ( $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [9]) и 9,8 К ( $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [13]), что значительно ниже температур магнитного упорядочения  $T_N \sim 23-40$  К, характерных для подсемейства редкоземельных ферроборатов [3,4]. Кроме того, на температурных зависимостях магнитной восприимчивости хромоборатов выше температуры магнитного упорядочения  $T_N$  наблюдается широкий максимум при  $\sim 12-15$  К, наличие которого авторами [12,13] интерпретируется как проявление низкоразмерных свойств магнитной системы.

Цель данной работы — экспериментальное исследование магнитных свойств монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , изучение температурных зависимостей магнитной восприимчивости в широкой области температур вдоль главных магнитных осей кристалла, обнаружение магнитных фазовых переходов и на основании полученных экспериментальных данных уточнение размерности магнитной структуры исследуемого соединения.

Иноконгруэнтно плавящиеся кристаллы  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  получены из раствора в расплаве в результате спонтанного зародышеобразования по методике, описанной в работе [10]. Исследуемый образец представляет собой кристалл черного цвета с четко выраженной огранкой, размерами порядка  $1 \times 1 \times 1$  мм и массой 5,31 мг. Для дополнительных (проверочных) измерений использовались также кристаллы других размеров и масс. Ориентация кристаллографических осей кристалла определялась при помощи метода Лауэ. При этом в рентгенограммах детектировалась дифракция, характерная только для тригональной фазы, а признаков моноклинной фазы не наблюдалось (что отчасти подтверждает монофазность исследуемого объекта). Погрешность ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографических направлений была менее  $0,5^\circ$ .

Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  проводилось при помощи СКВИД-магнитометра MPMS-XL5 в температурном интервале 2–300 К и в магнитных полях до 1 кЭ. Магнитная восприимчивость  $\chi(T) = M/H$  измерялась в двух режимах: после охлаждения образца (от комнатных температур) в нулевом магнитном поле (ZFC режим) и после охлаждения в некотором конечном поле (FC режим). Поскольку монокристалл  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  обладает структурой с аксиальной симметрией, измерения магнитной восприимчивости проводились при двух различных ориентациях внешнего магнитного поля: вдоль кристаллографической оси  $c$  ( $H \parallel c$ ) и перпендикулярно ей ( $H \perp c$ ).

На рис. 1 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  во внешнем магнитном поле  $H = 1$  кЭ при  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . На вставке более подробно показана низкотемпературная часть  $\chi(T)$  в интервале 2–30 К. При охлаждении кристалла от комнатной температуры до  $\sim 10$  К величина магнитной восприимчивости  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  монотонно возрастает от 0,05 до  $1,45 \text{ см}^3/\text{моль}$ . При этом наблюдается хорошее совпадение кривых  $\chi(T)$  для двух направлений магнитного поля:  $H \parallel c$  и  $H \perp c$  ( $T > 10$  К). В низкотемпературной области на температурной зависимости  $\chi(T)$  обнаружена аномалия в виде излома ( $H \parallel c$ ) или резкого изменения хода кривой восприимчивости ( $H \perp c$ ) (отмечены стрелкой на вставке рис. 1), которая интерпретируется нами как трехмерное магнитное упорядочение в антиферромагнетике при  $T_N = (7 \pm 0,5)$  К. Отсутствие спонтанной намагниченности ниже температуры упорядочения и/или резкого увеличения восприимчивости при переходе в магнитоупорядоченную фазу (что характерно при упорядочении ферромагнетиков) дает нам основания полагать, что  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  упорядочивается именно антиферромагнитно. Наличие температуры Нееля подтверждается также нашими предварительными данными по исследованию тепловых свойств  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [14].

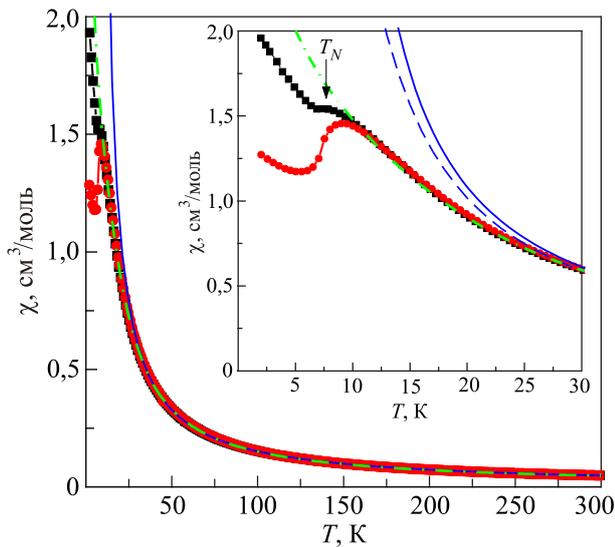


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в  $H = 1$  кЭ при  $H \parallel c$  (■) и  $H \perp c$  (●). На вставке представлена низкотемпературная часть  $\chi(T)$  в интервале 2–30 К. Символы — данные эксперимента, сплошная линия — расчетная кривая в рамках модели модифицированного закона Кюри–Вейсса ( $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \mu_B$  и  $\theta = 7$  К). Расчет с привлечением одномерных моделей описания: пунктирная линия — изолированные ферромагнитные цепочки ( $J/k = -2,4$  К и  $\theta_{\text{Gd}} = 4,4$  К) и штрихпунктирная — ферромагнитные цепочки с антиферромагнитной межцепочечной обменной связью ( $J/k = -6,8$  К,  $J'/k = +0,36$  К и  $\theta_{\text{Gd}} = -2,8$  К) (см. текст).

Отсутствие аномалий в парамагнитной области выше  $T_N$  свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных или магнитных неустойчивостей или фазовых переходов в этой области температур. Полученные кривые температурных зависимостей восприимчивости  $\chi(T)$  для ZFC и FC режимов измерений полностью совпадали в рамках экспериментальной погрешности, не проявляя при этом никаких эффектов магнитной предыстории. Анизотропии магнитных свойств образца при различных направлениях поля в базисной плоскости кристалла ( $H \perp c$ ) не обнаружено.

При температурах  $T < 10$  К возникают качественные отличия температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $H \parallel c$  и  $H \perp c$  (см. более подробно вставку на рис. 1). Основная причина этого — в возникновении магнитной анизотропии и открытии щели при магнитном упорядочении антиферромагнетика. Расхождение магнитных кривых выше  $T_N$  обычно связываются с проявлением эффектов ближнего магнитного порядка в системе. При  $H \perp c$  на кривой  $\chi(T)$  наблюдается максимум, что может быть интерпретировано как возможное проявление низкоразмерного характера спин-спиновых взаимодействий.

На рис. 2 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $H \parallel c$ . Наблюдается линейная зависимость  $\chi^{-1}(T)$  в широкой области температур, что демонстрирует неизменность спинового состояния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  и отсутствие каких-либо фазовых превращений. На вставке показана температурная зависимость произведения  $\chi(T) \cdot T$ . Видно, что в температурном интервале от комнатных температур до  $\sim 20$  К четко фиксируется ферромагнитный характер усредненных спин-спиновых взаимодействий в системе, который проявляется в монотонном росте  $\chi(T) \cdot T$  с понижением температуры. Ниже  $\sim 20$  К амплитуда  $\chi(T) \cdot T$  резко убывает с понижением  $T$ , что свидетельствует о развитии заметных антиферромагнитных корреляций в системе. Установление антиферромагнитного порядка в системе, для которой наблюдаются заметные спин-спиновые корреляции ферромагнитного знака в высокотемпературной области (эффективная температура Кюри–Вейсса положительна), возникает во многих соединениях со сложной топологией обменных взаимодействий [15,16].

Для анализа магнитных свойств монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  выше температуры магнитного упорядочения было использовано несколько моделей.

Первое простейшее приближение — модифицированный закон Кюри–Вейсса, описывающий поведение двухкомпонентной магнитной системы двумя эффективными параметрами: эффективным момен-

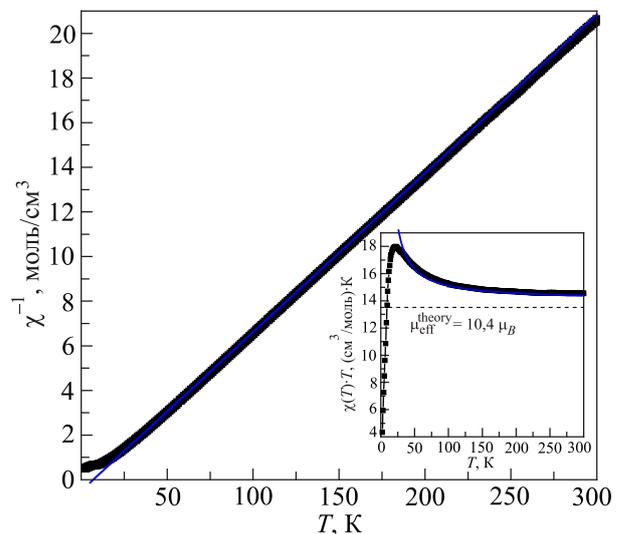


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $H \parallel c$  (■). На вставке представлена температурная зависимость  $\chi(T) \cdot T$ . Сплошной линией показана расчетная кривая в рамках модели модифицированного закона Кюри–Вейсса ( $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \mu_B$  и  $\theta = 7$  К).

том  $\mu_{\text{eff}}^2 = 3\mu_{\text{Cr}}^2 + \mu_{\text{Gd}}^2$  и эффективной температурой Кюри–Вейсса  $\theta$  (средним спин-спиновым взаимодействием):

$$\chi(T) = 3\chi_{\text{Cr}}(T) + \chi_{\text{Gd}}(T) = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3k(T - \theta)}, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора и  $k$  — постоянная Больцмана. Эффективный момент содержит информацию о вкладе двух парамагнитных подсистем:  $\mu_{\text{eff}}^2 = 3\mu_{\text{Cr}}^2 + \mu_{\text{Gd}}^2 = 3g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1) + g_{\text{Gd}}^2 S_{\text{Gd}}(S_{\text{Gd}} + 1)$ . Такой подход вполне оправдан высокой линейностью  $\chi^{-1}(T)$ , обнаруженной в эксперименте (см. рис. 2). Поскольку основной терм иона  $\text{Cr}^{3+}$  (конфигурация  $3d^3$ ) —  ${}^4F_{3/2}$ , магнитный момент соответствует  $S_{\text{Cr}} = 3/2$  с изотропным  $g$ -фактором  $g_{\text{Cr}} = 2$ , и основной терм иона  $\text{Gd}^{3+}$  (конфигурация  $3f^7$ ) —  ${}^8S_{7/2}$ , магнитный момент соответствует  $S_{\text{Gd}} = 7/2$  с изотропным  $g$ -фактором  $g_{\text{Gd}} = 2$  [17], учитывая присутствие трех ионов хрома в одной формульной единице, легко получить оценку величины эффективного момента системы как  $\mu_{\text{eff}}^{\text{theory}} = \sqrt{3\mu_{\text{Cr}}^2 + \mu_{\text{Gd}}^2} \approx 10,4 \mu_B$ . Наилучшая аппроксимация экспериментальной зависимости в рамках этой модели получена со следующими параметрами:  $\mu_{\text{eff}} = (10,6 \pm 0,1) \mu_B$  и  $\theta = (7 \pm 1) \text{ K}$ . Расчетная кривая по формуле (1) показана на рис. 1, 2 (и на их вставках) сплошной линией. При  $T \geq 30 \text{ K}$  наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом. Полученная оценка величины эффективного момента близка к ожидаемому теоретическому значению для  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . В то же время эффективная температура Кюри–Вейсса  $\theta$  заметно отличается как по величине, так и по знаку от полученных значений для других представителей хромоборатов —  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\theta = -26 \text{ K}$ ) [12] и  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\theta = -21,9 \text{ K}$ ) [13]. Такое существенное различие величин эффективных температур Кюри сложно объяснить, в особенности принимая во внимание схожесть на качественном уровне поведения  $\chi(T)$  в низкотемпературной области и близость температур упорядочения  $T_N$  для всех трех соединений. Положительный знак температуры Кюри–Вейсса  $\theta$  указывает на то, что доминирующим взаимодействием в  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в высокотемпературной области выступает ферромагнитный обмен, а не антиферромагнитное взаимодействие, как в случае  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Такая ситуация возможна, например, когда обменные Cr–Cr взаимодействия в цепочках и между цепочками близки по абсолютному значению, но имеют разные знаки. При этом исследуемый антиферромагнетик может быть представлен как система ферромагнитных спиновых цепочек, связанных между собой значительным антиферромагнитным взаимодействием. В заключение обсуждения данной модели заметим, что нами была также предпринята попытка выделить вклады в магнитную восприимчивость от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , представив  $\chi(T)$  в виде суммы двух законов Кюри–Вейсса.

При этом использовались теоретические значения  $\mu_{\text{Cr}}$  и  $\mu_{\text{Gd}}$  для хромовой и гадолиниевой подсистем, а двумя свободными параметрами выступали только эффективные температуры Кюри–Вейсса  $\theta_{\text{Cr}}$  и  $\theta_{\text{Gd}}$ . Качественно результат описания остался неизменным. Полученные одинаковые и немного большие значения  $\theta_{\text{Cr}} = \theta_{\text{Gd}} \approx 8 \text{ K}$  свидетельствуют о трудности разделения взаимодействий для двух подсистем, а небольшое уменьшение  $\mu_{\text{eff}}$  по сравнению с предыдущим расчетом полностью компенсируется увеличением среднего значения  $\theta$ .

Вторая эффективная модель описания магнитных свойств монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  учитывала возможное проявление одномерного характера спиновых взаимодействий в исследуемом магнетике. С одной стороны, для этого существуют структурные предпосылки, с другой — такая модель успешно эксплуатировалась некоторыми авторами для других кристаллов семейства боратов [12,13]. Магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  по-прежнему представляет собой сумму двух вкладов — хромовой и гадолиниевой подсистем:

$$\chi(T) = 3\chi_{\text{Cr}}^{\text{1D}}(T) + \frac{C_{\text{Gd}}}{T - \theta_{\text{Gd}}}. \quad (2)$$

Вклад гадолиниевой подсистемы был записан в виде закона Кюри–Вейсса, где единственным подгоночным параметром является эффективная температура Кюри–Вейсса  $\theta_{\text{Gd}}$ , которая отражает некое внутреннее поле как результат влияния обменной связи хромовой подсистемы с гадолиниевой. Для описания хромовой подсистемы использовано выражение для магнитной восприимчивости спиновой цепочки с изотропным обменом (в модели Гейзенберга), полученное Фишером в классическом приближении ( $S \rightarrow \infty$ ) [18]:

$$\chi_{\text{Cr}}^{\text{1D}}(T) = \frac{C_{\text{Cr}}}{T} \frac{1 + u(K)}{1 - u(K)}, \quad u(K) = \text{cth } K - \frac{1}{K},$$

$$K = -\frac{2JS_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1)}{kT}, \quad (3)$$

где

$$C_{\text{Cr}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1)}{3k},$$

$$C_{\text{Gd}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S_{\text{Gd}}(S_{\text{Gd}} + 1)}{3k}$$

— константы Кюри для хромовой и гадолиниевой подсистем,  $\theta_{\text{Gd}}$  — эффективная температура Кюри–Вейсса для гадолиниевой подсистемы,  $2J$  — обменное взаимодействие в цепочке спинов  $S_{\text{Cr}} = 3/2$  (ион  $\text{Cr}^{3+}$ ). В выражении (3) положительное значение  $J > 0$  соответствует антиферромагнитному взаимодействию в цепочке, а  $J < 0$  описывает магнитное поведение изолированных ферромагнитных цепочек в бесконечно малых полях. Отметим, что модель Фишера (3) довольно успешно применялась при описании магнитных

свойств многих одномерных систем с  $S \geq 1$  как в случае антиферромагнитного [12,19,20], так и в случае ферромагнитного обмена [15] в цепочке. Наилучшее описание экспериментальных данных выражением (2) в парамагнитной области температур достигнуто при следующих значениях параметров:  $J/k = -(2,4 \pm 0,1)$  К и  $\theta_{Gd} = (4,4 \pm 0,1)$  К. Расчетная кривая изображена пунктирной линией на вставке рис. 1. Видно, что такой подход позволяет лишь немного улучшить описание эксперимента по сравнению с использованием первой модели. Отрицательный знак параметра  $J$  указывает на ферромагнитный обмен  $2J/k \approx -4,8$  К в цепочке ионов  $Cr^{3+}$ . Следует отметить, что в этом случае теория молекулярного поля предсказывает оценку парамагнитной температуры Кюри для спиновой цепочки как  $\theta^{1D} = -(4/3)JS_{Cr}(S_{Cr} + 1) = -(5/2)J \approx 6$  К, что хорошо согласуется с полученной ранее  $\theta$  для всей системы в целом (см. результат для первой модели). Положительный знак параметра  $\theta_{Gd}$  подразумевает ферромагнитный характер обменного подмагничивания гадолиниевой подсистемы со стороны хромовой посредством  $f-d$ -взаимодействия.

Также была предпринята третья попытка описать данные эксперимента, используя выражение для продольной магнитной восприимчивости спиновой цепочки с сильно анизотропным обменным взаимодействием между ионами  $Cr^{3+}$  (в модели Изинга) [21]. В этом случае суммарная магнитная восприимчивость имеет вид

$$\chi(T) = \frac{3C_{Cr}}{T} \exp\left(-\frac{4JS_{Cr}(S_{Cr} + 1)}{3kT}\right) + \frac{C_{Gd}}{T - \theta_{Gd}}. \quad (4)$$

Наилучшее описание получено для следующих параметров:  $J/k = -(2,1 \pm 0,1)$  К и  $\theta_{Gd} = (4,5 \pm 0,1)$  К. Расчетная кривая оказалась очень близкой к кривой, полученной с помощью выражения (2), поэтому на рисунках не представлена. Близость эффективных параметров для второй и третьей моделей говорит о трудности определенного выбора между чисто изотропным и сильно анизотропным модельными приближениями. Наблюдаемое расхождение в магнитном поведении между теорией и экспериментом ниже 30 К (см. вставку на рис. 1) требует усложнения эффективной одномерной модели, например учета обменного взаимодействия между цепочками.

Для того чтобы смоделировать магнитное поведение обменно-связанных спиновых цепочек, было использовано выражение (3) (модель Фишера) и основные результаты приближения среднего поля при наличии эффективного взаимодействия между цепочками [22]. Суммарная магнитная восприимчивость системы имеет вид

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{Cr}^{1D}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{Cr}^{1D}(T)}{N_A\mu_B^2g^2}} + \frac{C_{Gd}}{T - \theta_{Gd}}, \quad (5)$$

где  $z'$  — число соседних цепочек (для нашего случая  $z' = 6$ ), с которыми происходит взаимодействие  $2J'$ . Для антиферромагнитной межцепочечной связи ( $J' > 0$ ) магнитная восприимчивость связанных цепочек будет заметно уменьшаться по сравнению с изолированными цепочками по мере понижения температуры. Предположение, что межцепочечное взаимодействие должно иметь антиферромагнитный характер, неслучайно, поскольку ожидается антиферромагнитное магнитное упорядочение кристалла  $GdCr_3(VO_3)_4$  при  $T_N \approx 7$  К. Для всей парамагнитной области температур, включая также низкотемпературную область вблизи  $T_N$ , наилучшая аппроксимация экспериментальных данных в рамках модели (5) достигнута при следующих значениях параметров:  $J/k = -(6,8 \pm 0,1)$  К,  $J'/k = +(0,36 \pm 0,05)$  К и  $\theta_{Gd} = -(2,8 \pm 0,2)$  К. Расчетная кривая изображена как штрихпунктирная линия на рис. 1. В отличие от предыдущих моделей описания, знак параметра  $\theta_{Gd}$  отрицательный, что подразумевает антиферромагнитный характер обменного подмагничивания гадолиниевой подсистемы со стороны хромовой посредством  $f-d$  взаимодействия, что и должно быть в случае чередующихся направлений спинов в соседних цепочках. Очевидно, что модель ферромагнитных цепочек, связанных между собой антиферромагнитным взаимодействием, наилучшим образом описывает эксперимент по сравнению со всеми рассмотренными моделями. Оставшиеся небольшие расхождения между теорией и экспериментом ниже 10 К и наличие аномалии, похожей на максимум или плато (в зависимости от ориентации поля), связано, по нашему убеждению, с формированием ближнего магнитного порядка в антиферромагнетике в преддверии его трехмерного магнитного упорядочения. Таким образом, в результате проведенного анализа можно утверждать, что гадолиниевый хромоборат  $GdCr_3(VO_3)_4$  относится к классу низкоразмерных магнетиков и может быть представлен как система ферромагнитных цепочек ионов  $Cr^{3+}$ , связанных антиферромагнитно, при этом гадолиниевая подсистема показывает антиферромагнитные спин-спиновые корреляции благодаря обменному  $f-d$ -взаимодействию. Признаки одномерности хромовой подсистемы спинов также проявляются в тепловых свойствах монокристалла  $GdCr_3(VO_3)_4$  [14].

Магнитная восприимчивость исследуемого кристалла ниже  $T_N$  качественно подобна поведению гадолиниевого ферробората  $GdFe_3(VO_3)_4$  в интервале температур  $9 \text{ К} < T < T_N = 37 \text{ К}$ . В указанном интервале температур  $GdFe_3(VO_3)_4$  является антиферромагнетиком с анизотропией типа «легкая плоскость», а восприимчивость вдоль оси  $c$  ( $\chi_c$ ) и в базисной плоскости ( $\chi_{ab}$ ) увеличивается с понижением температуры, при этом  $\chi_c > \chi_{ab}$  [3,23]. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что монокристалл  $GdCr_3(VO_3)_4$  в магнитоупорядоченном состоянии также является анти-

ферромагнетиком с анизотропией типа легкая плоскость (магнитные моменты расположены в базисной плоскости  $ab$ ).

В работе проведено исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в температурном диапазоне 2–300 К для двух ориентаций внешнего магнитного поля:  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . Установлено, что гадолиниевый хромоборат упорядочивается антиферромагнитно при  $T_N = (7 \pm 0,5)$  К. При  $T > 10$  К обнаружена высокая изотропия магнитных свойств кристалла, что характерно для спиновых состояний ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Показано, что при  $T > 30$  К магнитная восприимчивость хорошо описывается модифицированным законом Кюри–Вейсса для двухкомпонентной магнитной системы с эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \mu_B$  и эффективной температурой Кюри–Вейсса  $\theta = 7$  К. При анализе магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  соединения  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  использовано несколько различных одномерных моделей для спиновых цепочек. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных при  $T > T_N$  получена для одномерной модели ферромагнитных цепочек ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $2J$  обмен в цепочке) с антиферромагнитным межцепочечным взаимодействием  $J'$  и гадолиниевой подсистемой, подмагниченной антиферромагнитно благодаря обменному  $f-d$ -взаимодействию, при следующих значениях параметров:  $J/k = -6,8$  К,  $J'/k = +0,36$  К и  $\theta_{\text{Gd}} = -2,8$  К. Из сравнения температурного поведения магнитных восприимчивостей  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ниже  $T_N$  сделано предположение, что гадолиниевый хромоборат  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнитоупорядоченном состоянии является антиферромагнетиком с анизотропией типа легкая плоскость. Вопросы, касающиеся проявления признаков низкой размерности спиновой системы и типа анизотропии магнитоупорядоченного состояния, требуют дальнейших исследований.

1. A.A. Ballman, *Amer. Mineral.* **47**, 1380 (1962).
2. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **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. Камилов, 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 (2006).
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. К.Н. Болдырев, Е.П. Чукалина, Н.И. Леонюк, *ФТТ* **50**, 1617 (2008) [*Phys. Solid State* **50**, 1681 (2008)].
10. В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, *Журнал структурной химии* **52**, 721 (2011) [*J. Struct. Chem.* **52**, 699 (2011)].
11. E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurzhkovskaya, V.V. Maltsev, and N.I. Leonyuk, *Vibrational Spectroscopy* **68**, 82 (2013).
12. 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).
13. 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).
14. Неопубликованные данные по теплоемкости  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ .
15. M. Steiner, *Solid State Commun.* **11**, 73 (1972).
16. E.A. Zvereva, M.I. Stratan, Y.A. Ovchenkov, V.B. Nalbandyan, J.-Y. Lin, E.L. Vavilova, M.F. Iakovleva, M. Abdel-Hafiez, A.V. Silhanek, X.-J. Chen, A. Stroppa, S. Picozzi, H.O. Jeschke, R. Valentí, and A.N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **92**, 144401 (2007).
17. А. Абрагам, Б. Блيني, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, том 1, Наука, Москва (1973).
18. M.E. Fisher, *Amer. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
19. G.R. Wagner and S.A. Friedberg, *Phys. Lett.* **9**, 11 (1964).
20. R. Dingle, M.E. Lines, and S.L. Holt, *Phys. Rev.* **187**, 643 (1969).
21. S. Emori, M. Inoue, M. Kishita, and M. Kubo, *Inorg. Chem.* **8**, 1385 (1969).
22. J.N. McElearney, D.B. Losee, S. Merchant, and R.L. Carlin, *Phys. Rev. B* **7**, 3314 (1973).
23. A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and S.A. Kharlamova, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).

#### Magnetic properties of a $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal

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

The temperature dependence of single crystal magnetic susceptibility  $\chi(T)$  of  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  in the temperature range 2–300 K for two orientations of external magnetic field  $H \parallel c$  and  $H \perp c$  has been investigated. It is established that the gadolinium chromium borate is ordered antiferromagnetically at  $T_N = 7$  K. It is found

that at  $T > 10$  K the magnetic properties are isotropic, that is characteristic of pure spin states of the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  ions. It is shown that at  $T > T_N$  the magnetic susceptibility  $\chi(T)$  of  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  is well described by using an one-dimensional spin model for a system of the coupled chains of the  $\text{Cr}^{3+}$  ions with ferromagnetic intrachain exchange  $2J/k = -13,6$  K and antiferromagnetic interchain interaction of  $2J'/k = +0,72$  K. In addition, the paramagnetic gadolinium subsystem has the antiferromagnetic spin-spin correlations thanks to the exchange  $f$ - $d$  interaction, which gives  $\theta_{\text{Gd}} = -2,8$  K. It

is suggested that in the magnetically ordered state the  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  compound is an antiferromagnet with an easy-plane anisotropy.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetics;  
75.40.Cx Static properties.

Keywords: antiferromagnetic, rare-earth chromoborate, magnetic susceptibility.