

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ВАРВИКИТА $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$

© 2019 г. Р. М. Еремина¹*, Е. М. Мошкина^{3,4}, Т. П. Гаврилова¹,
А. Р. Муфтахутдинов², И. Ф. Гильмутдинов²

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Институт физики имени Л.В. Киренского – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сибирский государственный университет науки и технологий имени М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

*E-mail: RRemina@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитных полях, приложенных параллельно и перпендикулярно оси *c* монокристалла $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$. Установлено, что ниже 16 К наблюдается спиновое упорядочение характерное для антиферромагнетика с осью легкого намагничивания. Из анализа ширины линии ЭПР определена величина взаимодействия Дзялошинского–Мория между спинами ионов марганца в $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$.

DOI: 10.1134/S0367676519070135

Система варвикиты – это смешанные бораты с общей формулой $M1^{2+}M2^{3+}VO_4$, где M1 и M2 – металлы, с линейной структурой в форме лент. В структуре варвикита ионы металлов занимают две кристаллографические неэквивалентные октаэдрические позиции. Четыре октаэдра, объединенные общими гранями, формируют ряд M2–M1–M1–M2. Ряды объединяются в ленты (gibbons), направленные вдоль оси *c* кристалла. В варвикитах распределение ионов двух и трехвалентных металлов по неэквивалентным позициям может носить случайный характер [1]. В литературе опубликовано несколько статей, посвященных синтезу и исследованию структуры Mg–Mn-варвикитов, но последовательного изучения магнитных свойства данных соединений не проводили. Цель данной работы – изучение магнитных свойств монокристаллов варвикитов $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$.

Монокристаллы $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ были получены в процессе раствор–расплавный синтеза, где кристаллообразующие окислы Mn_2O_3 , MgO и V_2O_3 растворяются в смеси $Bi_2Mo_3O_{12}-V_2O_3-Na_2O$ в Институте физики им. Л.В. Киренского в г. Красноярск. Монокристаллы имели вид черных призм, длиной до 5 мм вдоль оси *c* кристалла и с поперечным размером до 0.4 мм. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности были проведены, когда внешнее магнитное

поле прикладывалось вдоль и перпендикулярно оси *c* кристалла, на вибрационном магнитометре PPMS-9 в температурном диапазоне 2–300 К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$

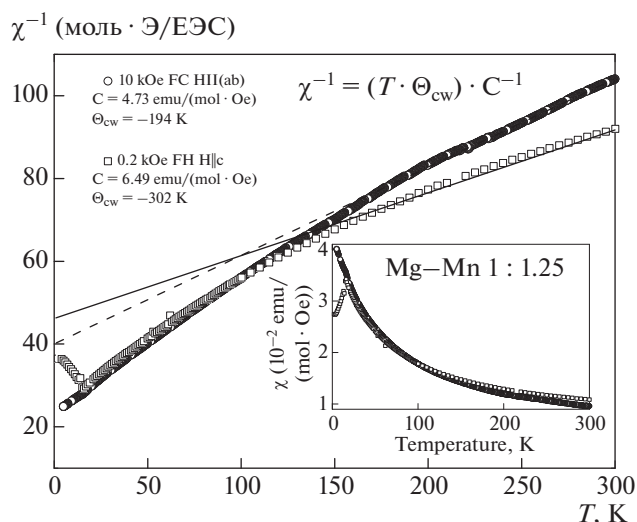


Рис. 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в монокристалле $Mn_{0.89}Mg_{1.11}VO_4$. Сплошные линии – аппроксимация по закону Кюри–Вейса.

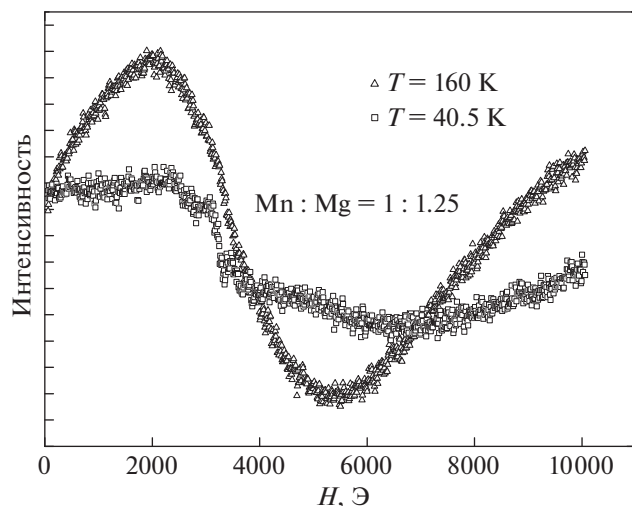


Рис. 2. Вид спектра ЭПР в монокристалле $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{BO}_4$ при температурах 40.5 и 160 К.

при двух ориентациях магнитного поля: параллельно и перпендикулярно оси c кристалла в режимах: FC – field cooling и FH – field heating, когда при комнатной температуре устанавливается внешнее магнитное поле, затем образец охлаждают, после чего проводятся измерения намагниченности при повышении температуры. Как видно из рисунка, в температурной зависимости магнитной восприимчивости отчетливо наблюдается пик при ориентации внешнего магнитного поля параллельно оси c кристалла при температуре 16 К, тогда как при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно оси c кристалла температурная зависимость магнитной восприимчивости возрастает при температуре ниже 16 К. Подобное поведение свидетельствует об антиферромагнитной картине упорядочения спинов ионов марганца ниже 16 К. Сплошная линия проведена по закону Кюри–Вейса $\chi = C/(T - \theta_{\text{CW}})$, где $\theta_{\text{CW}} = 194$ К. Метод молекулярного поля позволят оценить величину изотропного обменного гейзенберговского взаимодействия из температуры Кюри–Вейса по формуле, приведенной в работе [2]: $\theta_{\text{CW}} = ZJS(S + 1)/3$, где Z – количество ближайших соседей в ленте. Если предположить, что ионы марганца равновероятно могут занимать все позиции в ленте с $Z = 6$, а $S = 2$ для Mn^{3+} , то $J = 16$ К.

Измерения спектров ЭПР осуществлены на спектрометре Bruker EMX в температурном интервале 100–320 К на частоте 9.4 ГГц. Вид экспериментальных спектров ЭПР в $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{BO}_4$ при температурах 40.5 и 160 К приведен на рис. 2. Проведено описание спектров ЭПР линией лоренцевой формы для монокристалла $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{BO}_4$. Как видно из рисунка, форма линии ЭПР при температуре 160 К хорошо описывается одной лини-

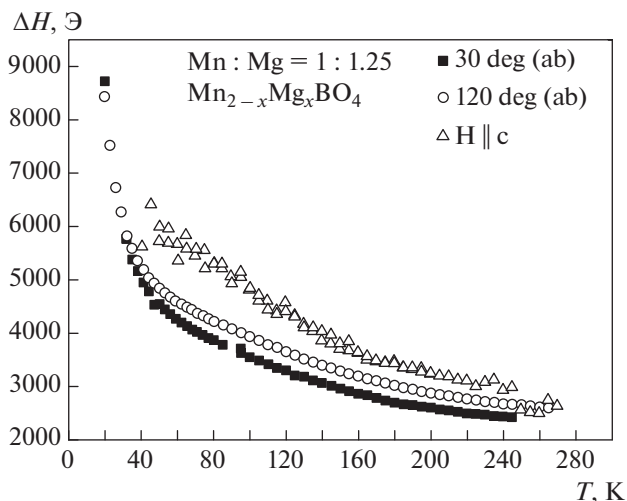


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЭПР в монокристалле $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{BO}_4$ вдоль трех перпендикулярных направлений.

ей, при понижении температуры в спектре ЭПР проявляются дополнительные линии, с меньшей интенсивностью. Их появление мы связываем с присутствием в образце примесной фазы.

Из анализа спектров ЭПР керамических образцов $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{BO}_4$ получены температурные зависимости ширины линии ЭПР вдоль трех перпендикулярных направлений, которые представлены на рис. 3, соответственно.

В случае сильного обменного сужения ширина линии ЭПР может аппроксимироваться в высокотемпературном приближении ($k_B T \gg J$):

$$\Delta H = \frac{\hbar M_2}{g\mu_B \omega_{\text{ex}}}, \quad (1)$$

где M_2 – второй момент линии, который выражается через микроскопические параметры гамильтониана спиновой системы как:

$$M_2 = \frac{\langle \langle H_{an}, S^+ \rangle \langle S^-, H_{an} \rangle \rangle}{\hbar^2 \langle S^+ S^- \rangle}. \quad (2)$$

Эффективный спиновый Гамильтониан имеет вид:

$$H = JS_i S_j + D[S_i \times S_j], \quad (3)$$

где $JS_i S_j$ изотропное гейзенберговское взаимодействие между соседними спинами S_i и S_j , D – антисимметричное анизотропное обменное взаимодействие в локальной системе координат, где ось z параллельна внешнему магнитному полю. Переход из кристаллографической (a , b , c) в ло-

кальную (x, y, z) систему координат задается следующими преобразованиями:

$$\begin{aligned} D_x &= D_a \cos \beta \cos \alpha + D_b \cos \beta \sin \alpha - D_c \sin \beta, \\ D_y &= D_a \cos \alpha - D_b \sin \alpha, \\ D_z &= D_a \sin \beta \cos \alpha + D_b \sin \beta \sin \alpha + D_c \cos \beta, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\cos \alpha$ и $\cos \beta$ задаются выражениями (13) в [3]. Второй момент для спинов в цепочке определяется выражением:

$$M_2 = \frac{2N}{3} [D_x^2 + D_y^2 + 2D_z^2], \quad (5)$$

где $N = S(S + 1)$. Используя соотношения (1)–(5), из ширины линии ЭПР при температуре 250 К мы оценили величину антисимметричного обменного взаимодействия в $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{VO}_4$, которая составила $D = 0.7–1.0$ К.

В заключение отметим, что в работе изучались магнитные свойства нового низкоразмерного кри-

сталла $\text{Mn}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{VO}_4$, в котором наблюдалось антиферромагнитное упорядочение ниже 16 К. Определена средняя величина изотропного обменного взаимодействия, равная $J = 16$ К. Из анализа ширины линии ЭПР оценена величина антисимметричного изотропного обменного взаимодействия между спинами иона марганца, которая примерно равна 0.7–1.0 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-243007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Yu.V. et al. // JMMM. 2015. V. 393. P. 316.*
2. *Глазков В.Н. Введение в физику магнитоупорядоченных систем. М.: МФТИ, 2015. 41 с.*
3. *Eremina R.M. // Magn. Res. Sol. 2014. V. 16. P. 14102.*