

УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЛЮДВИГИТОВ

© 2019 г. Р. М. Еремина<sup>1, \*</sup>, Е. М. Мошкина<sup>3, 4</sup>, Т. П. Гаврилова<sup>1</sup>, И. Ф. Гильмутдинов<sup>2</sup>,  
С. Н. Софронова<sup>3, 4</sup>, А. Г. Киямов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский 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

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

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

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

\*E-mail: REremina@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Проведен синтез монокристаллов оксиборатов меди  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  методом из раствора–расплава и выполнен их рентгеноструктурный анализ. Получены параметры кристаллической решетки  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  и позиции атомов в элементарной ячейке. Ионы меди образуют структурную цепочку вдоль оси  $a$  кристаллов  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ . Проведены измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости, где наблюдаются изломы для  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  при  $T = 2.4$  К, а для  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  при  $T = 4.1$  К.

DOI: 10.1134/S0367676519070147

В низкоразмерных магнитных соединениях разнообразны квантовые эффекты проявляются при достаточно высоких температурах. При наличии двух магнитных подсистем картина обменных взаимодействий и зарядового упорядочения значительно усложняется, поэтому магнитная структура таких объектов может реализоваться в виде спиновых лестниц, ленточной структуры или зигзагообразных стенок. Одним из ярких примеров таких систем являются оксибораты со структурой людвигита, которые имеют общую формулу  $\text{M1}^{2+}\text{M2}^{3+}\text{BO}_5$ , где M1 и M2 – ионы группы железа. Результаты подробных исследований магнитных свойств монокристаллов  $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  с малой концентрацией железа приведены в работе [1]. Показано, что при концентрации железа  $x = 0.10$  значительно возрастает температура упорядочения, но при этом сохраняются магнитное поведение и направление оси легкого намагничивания, типичные для  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ . Можно сказать, что в людвигитах реализуется достаточно сложная картина обменных взаимодействий между ионами разной валентности. Для изучения динамики изменения магнитных свойств полезно провести исследования маг-

нитных свойств людвигитов, где один из ионов металла является немагнитным.

В качестве объектов исследования нами выбраны монокристаллы людвигитов  $\text{Cu}_2^{2+}\text{Me}^{3+}\text{BO}_5$ , где Me – трехвалентный металл (немагнитный Al или Ga). Монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  выращивались раствор–расплавным методом. Так для  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  расплав готовился последовательным сплавлением в платиновом тигле ( $V = 100$  см<sup>3</sup>) компонентов раствор–расплавной системы при температуре  $T_{\text{prep}} = 1100^\circ\text{C}$ . Порядок наплавления был следующим: первой плавилась бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (в виде стекла, заранее приготовленного при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$  из порошка десятиводного  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); порциями добавлялась смесь порошков оксидов  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ; затем также порциями добавлялся порошок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , и, последним, добавлялся порошок  $\text{CuO}$ . Приготовленный раствор–расплав гомогенизировался при температуре  $T_{\text{hom}} = 1100^\circ\text{C}$  в течение 4-х ч. На этапе гомогенизации в тигель с раствором–расплавом опускался платиновый кристаллодержатель в виде стержня. Далее температура в печи понижа-

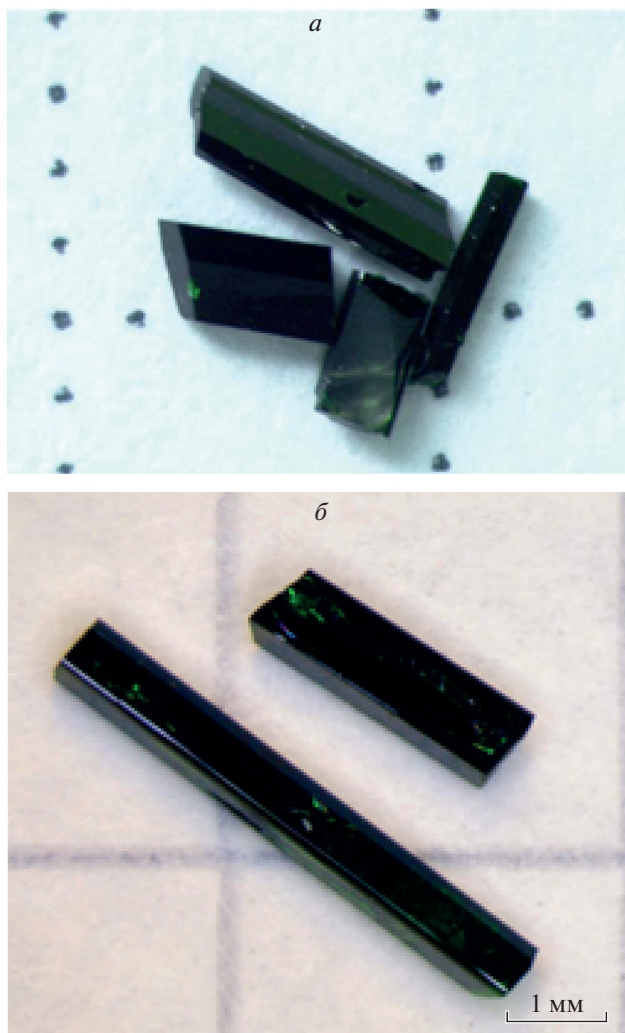


Рис. 1. Монокристаллы оксидбората: *a* –  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ ; *б* –  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  со структурой людовигита.

лась сначала быстро, со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ , до температуры  $T = (T_{\text{sat}} - 10^\circ\text{C}) = 865^\circ\text{C}$ , затем медленно, со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{сут}$ . Процесс роста монокристаллов продолжался 6 сут. Через 6 сут кристаллодержатель извлекался из раствора-расплава. Полученные кристаллы в виде темно-зеленых призм размерами до  $15 \times 4 \times 3$  мм (рис. 1*a*) были отделены от кристаллодержателя и остатков раствора-расплава с помощью травления в 20% водном растворе азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ . Кристаллы  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  выращивались аналогично и представляли собой вытянутые темно-зеленые призмы, размерами до  $1 \times 1 \times 10$  мм<sup>3</sup> (рис. 1*б*).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов выполнен на дифрактометре RigakuSmartLab на трубке с Cu-анодом в дискретном режиме с шагом  $0.04^\circ$ . По данным РСА установлено, что все образцы  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  имеют струк-

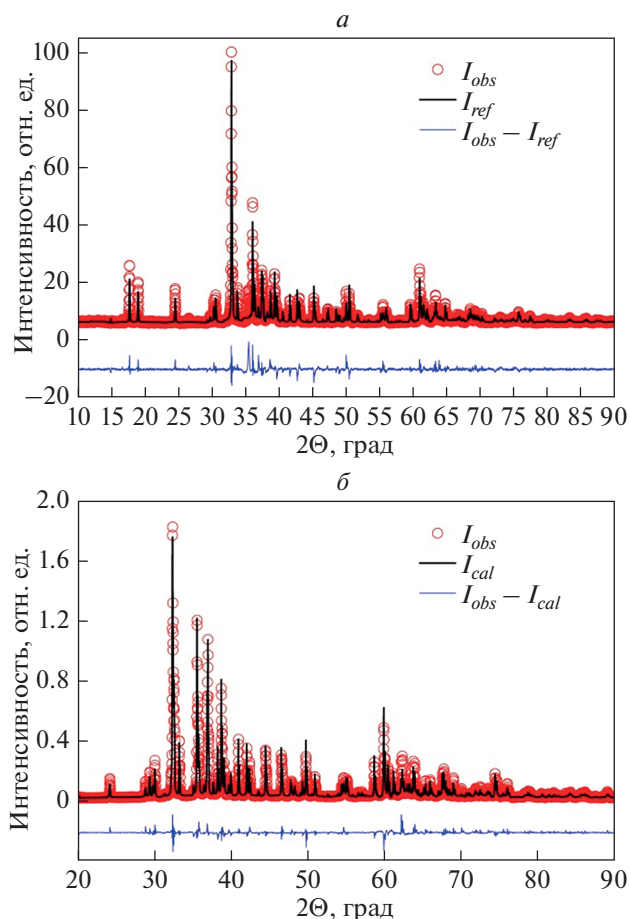


Рис. 2. Дифрактограмма оксидбората: *a* –  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$ ; *б* –  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  со структурой людовигита при комнатной температуре.

туру людовигита (пространственная группа  $P2_1/c$ ). Дифрактограммы для  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  представлены на рис. 2. В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ . Анализ данных проведен стандартным методом Ритфелда [2]. Было установлено, что позиции атомов для двух монокристаллов практически совпадают. Структура оксидбората  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  со структурой людовигита в плоскости (*ac*) приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, в структуре формируются цепочки ионов меди вдоль оси *a* кристалла. Температурные зависимости намагниченности были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS-9 в температурном диапазоне 2–300 К, внешнее магнитное поле прикладывалось параллельно и перпендикулярно оси *a* кристаллов. На рис. 4 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  при двух ориентациях магнитного поля параллельно и перпендикулярно оси *a* кристалла и в двух режимах: FC – охлаждение в магнитном

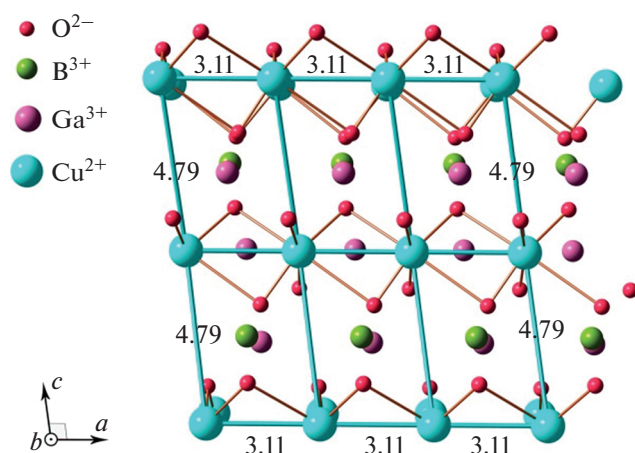


Рис. 3. Структура оксибората  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  со структурой людовигита в плоскости  $(ac)$ .

поле, ZFC – охлаждение в нулевом магнитном поле. Как видно из рисунка, в температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается излом для  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  при  $T_N = 2.4$  К и для  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  при  $T_N = 4.1$  К, соответственно. При этом необходимо отметить, что, несмотря на то, что размеры элементарной ячейки монокристалла  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  меньше, чем в  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ , температура упорядочения спинов ионов меди ниже в  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$ , чем в  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ . Мы связываем это с природой косвенного изотропного обменного взаимодействия (виртуальный перенос заряда через лиганды-кислороды) между спинами ионов меди в цепочке. Также при  $T_N = 2.4$  К для  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $T_N = 4.1$  К для  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  в температурных зависимостях молярной теплоемкости наблюдается излом. Вероятнее всего, в монокристаллах  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  при  $T_N = 2.4$  К и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  при  $T_N = 4.1$  К наблюдается переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости сильно осложняется из-за двойникования образцов. Сложный характер обменных взаимодействий подтверждается проведенной оценкой суперобменных

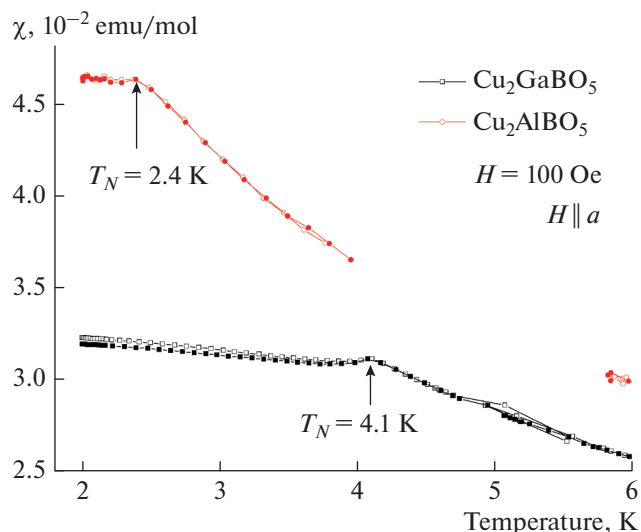


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в оксиборатах  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  (круги) и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  (квадраты) со структурой людовигита. Незакрашенные символы – FC-режим, закрашенные символы – ZFC. Полузакрашенные круги – данные для  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$ , магнитное поле перпендикулярно оси  $a$ .

взаимодействий на основе модели косвенного обмена, которая развита в работах [3–5]. В рамках теории косвенного обмена, структура людовигита с пространственной группой  $P2_1/c$  характеризуется 16 возможными интегралами косвенной обменной связи взаимодействий Cu–O–Cu. В работе [6] были определены формулы для расчета и вычислены величины интегралов обменных взаимодействий в предположении, что ионы меди могут занимать любую из 4 металлических кристаллографических позиций. В соединениях  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  одна из позиций занята немагнитным ионом и остаются 6 интегралов обменных взаимодействий. Один из этих обменов практически равен 0, другие обменные взаимодействия формируют обменные связи вдоль оси  $a$  кристалла и их максимальная величина составляет  $J = 7.9$  К.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки оксибората  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ , где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – углы между осями  $b$  и  $c$ ,  $a$  и  $c$ ,  $a$  и  $b$ , соответственно

	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$	3.11379	11.92720	9.47700	90.00	97.86	90.00
$\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$	3.06606	11.76790	9.36590	90.00	97.74	90.00

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-02-00953.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Князев Ю.В., Казак Н.В., Баюков О.А. и др. // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 4. С. 730; *Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bayukov O.A. et al.* // JETP. 2017. V. 124. № 4. С. 623.
2. *Rodriguez-Carvajal J.* // Phys. B. 1993. V. 192. P. 55.
3. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2.
4. Баюков О.А., Савицкий А.Ф. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 7. С. 1923; *Bayukov O.A., Savitskii A.F.* // Phys. Sol. St. 1994. V. 36. P. 1049.
5. Еремин М.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 423; *Eremín M.V.* // Phys. Sol. St. 1982. V. 24. P. 239.
6. Назаренко И.И., Софронова С.Н., Мошкина Е.М. // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 5. С. 809; *Nazarenko I.I., Sofronova S.N., Moshkina E.M.* // JETP. 2018. V. 126. № 5. P. 674.