

05,04

## Влияние неконтролируемых примесей на магнитное состояние ферроборатов $GdFe_3(BO_3)_4$

© Е.В. Еремин, И.А. Гудим, В.Р. Титова

Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: aalexanderr@mail

Поступила в Редакцию 12 октября 2023 г.

В окончательной редакции 12 октября 2023 г.

Принята к публикации 13 октября 2023 г.

Проведен сравнительный анализ магнитных свойств ферроборатов гадолиния  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных из трех различных растворителей: вольфрамат-литиевого  $[GdFe_3(BO_3)_4]$ , тримолибдат-висмутного  $[GdFe_3(BO_3)_4:Bi]$  и калий-молибдатного  $[GdFe_3(BO_3)_4:Mo]$  растворов-расплавов.

Построены фазовые диаграммы магнитного состояния „температура — магнитное поле“ исследуемых кристаллов. Показано, что  $GdFe_3(BO_3)_4$  не содержит неконтролируемых примесей, тогда как для  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  подтверждено вхождение неконтролируемых примесей  $Bi^{3+}$  в небольших количествах (~ 6 at.%). Для  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  сделано предположение о присутствии в качестве неконтролируемой примеси, как ионов Mo (причем валентности большей, чем 3+), так и ионов калия  $K^+$ .

**Ключевые слова:** антиферромагнетики, мультиферроики, спин-переориентационный переход.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56545.226

### 1. Введение

В последние годы редкоземельные ферробораты с общей формулой  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La-Lu$ ) привлекают повышенное внимание благодаря наличию у них уникальных физических свойств. Эти соединения имеют ромбоэдрическую структуру типа природного минерала хантита, описываемую пространственной группой  $R32$  или  $R3_121$ . Нецентросимметричная структура делает эти материалы перспективными кандидатами для оптических приложений, благодаря их хорошим люминесцентным и нелинейным оптическим свойствам. Для ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  установлена их принадлежность к новому классу мультиферроиков, в которых сосуществуют магнитные, электрические и упругие параметры порядка [1–7].

В магнитном отношении ферробораты являются антиферромагнетиками с двумя взаимодействующими магнитными подсистемами (редкоземельной и железной). Подсистема железа упорядочивается при  $T_N = 30–40$  К. Редкоземельная подсистема подмагничена  $f-d$  взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов.

Изначально для изоструктурных нелинейно-оптических кристаллов тригональных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$ , была разработана методика выращивания из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$  [8]. Позже для выращивания монокристаллов  $Al_3(BO_3)_4$  и  $RFe_3(BO_3)_4$  были предложены новые растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$  [9]. В этих растворах-расплавах  $Bi_2O_3$  и  $MoO_3$  связаны сильнее, чем  $K_2O_3$

и  $MoO_3$ . Поэтому предполагалось, что замещение редкоземельного элемента висмутом и молибденом в выращиваемом кристалле относительно невелико [10]. Однако в работе [11] на ферроборате  $GdFe_3(BO_3)_4$  методами химического анализа и структурными исследованиями было показано, что ионы  $Bi^{3+}$  замещают редкоземельный ион в количестве до 5 at.%, что, тем не менее, меньше, чем вхождение калия и молибдена [10]. Позже этот факт был подтвержден с помощью магнитных исследований [12]. В связи с вышесказанным были предложены растворы-расплавы на основе вольфрамата лития. Предполагалось, что в последнем случае ионы из растворителя не входят в матрицу кристалла.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния неконтролируемых примесей на магнитные свойства ферроборатов  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных из трех различных раствор-расплавов: на основе тримолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ , тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$  и вольфрамата лития  $Li_2WO_4-B_2O_3$ .

### 2. Подготовка образцов и методика измерений

Кристаллы гадолиниевого ферробората  $GdFe_3(BO_3)_4$  были выращены из трех раствор-расплавных систем: на основе тримолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ , подробно описанной в работе [8], на основе тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$  [9] и на основе вольфрамата лития  $Li_2WO_4-B_2O_3$  [12].

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS QuantumDesign (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в

температурном интервале 4.2–300 К и магнитных полях до 90 кОе.

### 3. Результаты и обсуждение

Поскольку в работах [11,12] было показано, что при использовании растворителя тримлибдата висмута ионы  $\text{Bi}^{3+}$  присутствуют в кристалле как примесь (замещая ионы  $\text{Gd}^{3+}$ ), то в дальнейшем кристаллы, выращенные из этого раствор-расплава, мы будем обозначать как  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ , а кристаллы выращенные из раствор-расплава на основе вольфрамата лития — как  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , так как предполагается, что при таком растворителе не должно быть неконтролируемых примесей. Что касается кристаллов  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенных из растворителя на основе тримлибдата калия, то в работе [10] спектроскопическими методами было показано, что ионы молибдена  $\text{Mo}^{3+}$  замещают ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому кристаллы, выращенные из этого растворителя, в дальнейшем будем обозначать как  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$ .

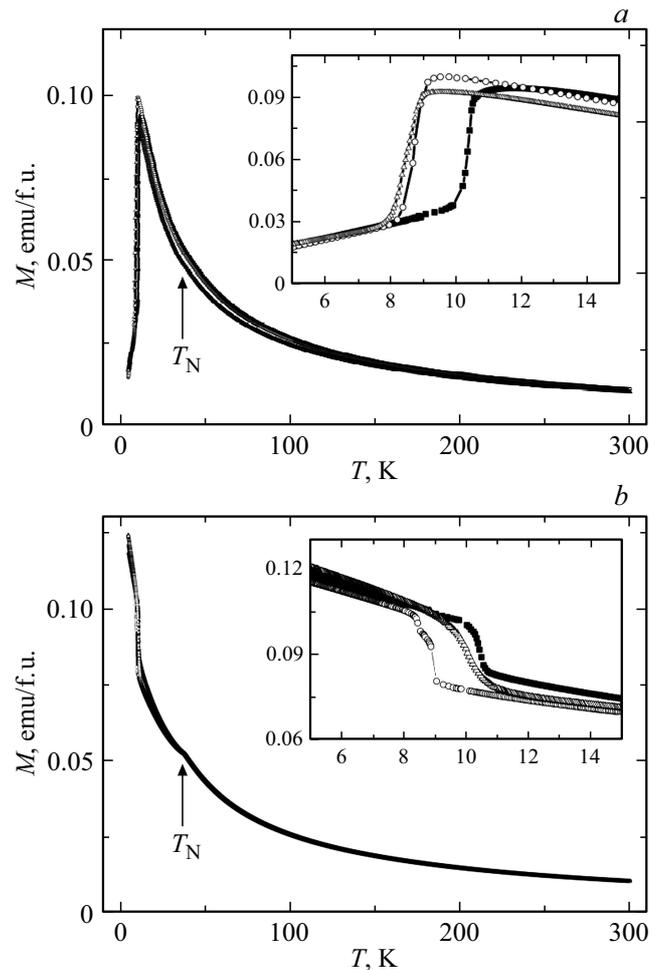
В основном магнитные свойства были исследованы только на ферроборате, выращенном на основе тримлибдата висмута  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  [13–15]. К сожалению, определение магнитной структуры в ферроборате гольмия нейтронографическими методами затруднительно из-за сильного поглощения нейтронов ионами  $\text{Gd}^{3+}$ . Поэтому в литературе относительно магнитной структуры ферробората гадолиния имеются противоречивые данные.

На сегодняшний день наиболее правдоподобным является магнитное поведение, описанное в работе [15]. На основе исследования антиферромагнитного резонанса показано, что возникающее при температуре Нееля  $T_N$  магнитное фазовое превращение подсистемы ионов  $\text{Fe}^{3+}$  соответствует двухподрешеточному спиновому упорядочению типа легкой плоскость. При понижении температуры ниже  $T_S$ , под влиянием взаимодействия железной и гадолиниевой подсистем, происходит спин-переориентационный переход из легкоплоскостного состояния в легкоосное.

Магнитные исследования, проведенные на всех трех образцах, качественно подтверждают эту модель. Измерение температурных зависимостей намагниченностей  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$  производилось в магнитном поле 1 кОе, направленном вдоль кристаллографической  $c$ -оси (ось третьего порядка) и в базисной плоскости вдоль  $a$ -оси (ось второго порядка) соответственно.

Магнитные параметры кристаллов

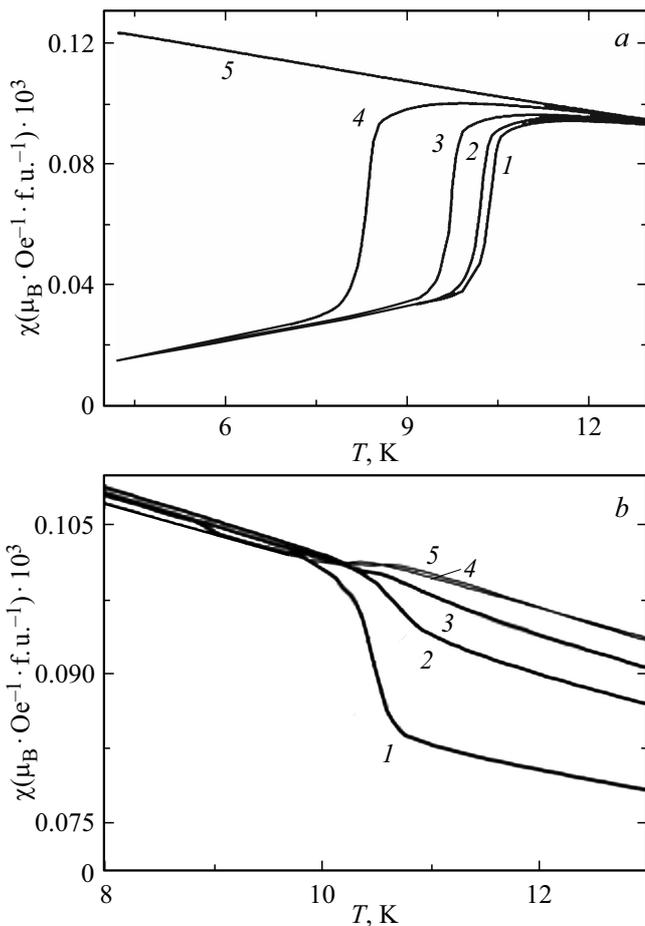
	$T_N$ (К)	$\theta_{\parallel}$ (К)	$\theta_{\perp}$ (К)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )
$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	37.2	–44.5	–43.8	12.96
$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$	36.4	–43.9	–43.2	12.81
$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$	36.6	–43.9	–42.7	12.66



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (квадраты),  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  (кружки) и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$  (треугольники), измеренные в магнитном поле 1 кОе и в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (a) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (b). На вставках то же самое в другом масштабе.

На рис. 1 представлены такие зависимости намагниченности. Из рисунка видно, что при понижении температуры в районе 37 К (см. таблицу) для всех составов наблюдается пик, указывающий на антиферромагнитное упорядочение. Резкий излом на кривых намагничивания в области 10 К указывает на спин-переориентационный переход типа „легкая плоскость“–„легкая ось“. Из графиков на вставках видно, что наличие примеси приводит к уменьшению температуры перехода.

Здесь важно отметить два фактора. Во-первых, для направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , влияние примеси как  $\text{Bi}^{3+}$ , так и  $\text{Mo}^{3+}$  приводит примерно в одинаковому результату (рис. 1, a) — уменьшению температуры спин-переориентационного перехода примерно на 2 К. Тогда как для направления  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  влияние ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на температуру перехода сильнее, чем влияние ионов  $\text{Mo}^{3+}$  (рис. 1, b). Во-вторых, четко видно, что температурный интервал спин-переориентационного перехода для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  имеет сравнитель-



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $GdFe_3(BO_3)_4$  измеренные в разных магнитных полях: 1 — 1 kOe, 2 — 2 kOe, 3 — 3 kOe, 4 — 5 kOe, 5 — 10 kOe.

ной малую величину, тогда как тот же интервал для  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  более размыт по температуре, что особенно хорошо видно на вставке к рис. 1, *b*.

Если посмотреть на температурные зависимости намагниченности, полученные при различной величине магнитного поля, то оказывается, что температура спин-переориентационного перехода смещается в область низких температур при увеличении магнитного поля. В качестве примера на рис. 2 это показано для состава  $GdFe_3(BO_3)_4$ . Для остальных составов характер поведения качественно не отличается.

В парамагнитной области для всех составов намагниченность практически изотропна и подчиняется закону Кюри–Вейса. Экспериментально найденные парамагнитные температуры Кюри отличаются незначительно и также представлены в таблице. Отрицательный знак парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  говорит о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной системе, что характерно для всех ферроборатов со структурой хантита. Видно, что величина  $\theta$  имеет наименьшее значение (по абсолютной величине) для  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$ . Не намного больше значение для

$GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ , и наибольшее для  $GdFe_3(BO_3)_4$ . Отсюда можно сделать вывод о присутствии немагнитных примесей в двух первых кристаллических структурах.

Эффективный магнитный момент одной структурной единицы был рассчитан для всех составов и представлен в таблице. Видно, что экспериментальное значение для  $GdFe_3(BO_3)_4$  оказалось равно  $\mu_{eff} = 12.96 \mu_B$ , что в точности равно теоретическому значению  $\mu_{eff}$ , определенному как:

$$\mu_{eff} = \sqrt{3 \cdot g_S^2 \cdot \langle S_{Fe} \rangle^2 \cdot \mu_B^2 + g_J^2 \cdot \langle J_{Gd} \rangle^2 \cdot \mu_B^2}, \quad (1)$$

где  $g_S = 2$  —  $g$ -фактор, учитывающий только спиновый магнитный момент,  $g_J = 2$  — фактор Ланде для иона  $Gd^{3+}$ ,  $\langle S_{Fe} \rangle^2 = S \cdot (S + 1)$  — квадрат оператора спинового момента иона железа ( $S = 5/2$  для  $Fe^{3+}$ ),  $\langle S_{Gd} \rangle^2 = J \cdot (J + 1)$  — квадрат оператора полного момента иона гадолиния ( $J = 7/2$  для  $Gd^{3+}$ ).

Исходя из выше представленных данных, напрашивается вывод о том, что ферроборат гадолиния, выращенный из вольфрамат-литиевого растворителя, не содержит примесей.

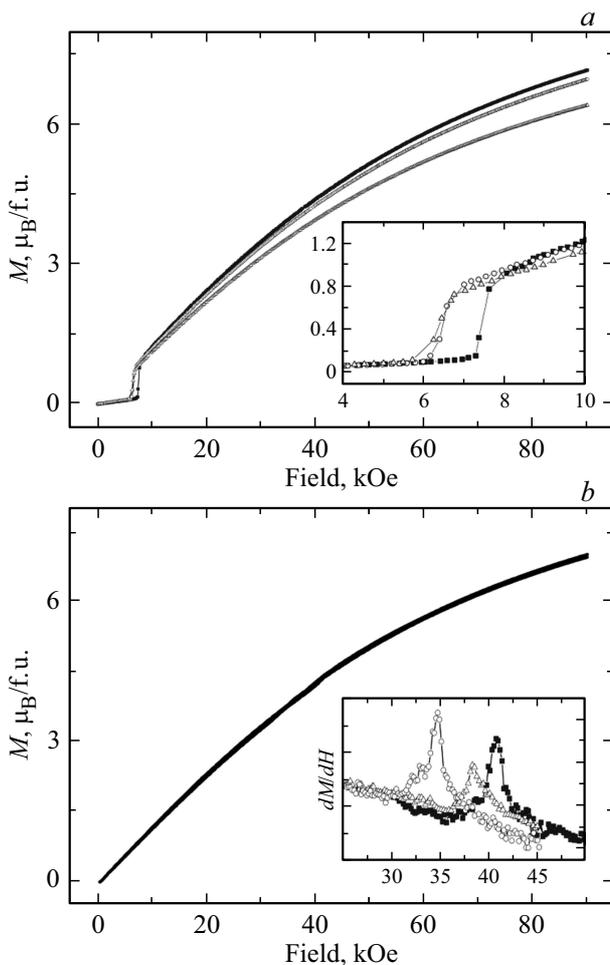
Гадолиниевый ферроборат, выращенный из висмут-молибдатного растворителя, имеет эффективный магнитный момент одной структурной единицы  $\mu_{eff} = 12.81 \mu_B$ , что немного меньше теоретически найденного значения  $\mu_{eff}$ . Если предположить, что ионы  $Gd^{3+}$  замещаются ионами  $Bi^{3+}$  и используя разность в величинах  $\mu_{eff}$  для  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  можно сделать оценку примеси  $Bi^{3+}$ . В нашем случае получается, что в  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  присутствуют ионы  $Bi^{3+}$  в количестве 6 at.%.

Что касается ферробората гадолиния, выращенного из калиево-молибдатного растворителя, то ситуация тут не так однозначна. Если использовать результат работы [10], где спектроскопическими методами было показано, что ионы молибдена  $Mo^{3+}$  замещают ионы железа  $Fe^{3+}$ , то в случае экспериментально наблюдаемого эффективного момента  $\mu_{eff} = 12.66 \mu_B$  мы должны предположить, что ионы молибдена  $Mo^{3+}$  замещают ионы железа в количестве 2 at.% (при условии, что спиновый механический момент ионов  $Mo^{3+}$  равен  $3/2$  и  $g$ -фактор  $g_S = 2$ ). Данный результат выглядит довольно спорным, так как, например, температура Кюри  $T_N$  и парамагнитная температура Кюри  $\theta$  не сильно отличается для всех составов. Поэтому можно предположить, что подсистема ионов железа, которая ответственна за установление дальнего магнитного порядка, претерпевает не сильное изменение. Важно отметить, что в работе [10] никак не анализируется вхождение ионов калия  $K^{1+}$  в матрицу кристалла. В связи с этим можно сделать предположение, что выращивание ферроборатов гадолиния из калиево-молибдатного растворителя приводит к вхождению примесей ионов молибдена вместо ионов железа и ионов калия вместо ионов гадолиния. При этом чтобы сохранить электронейтральность мы должны допустить наличие ионов молибдена валентности

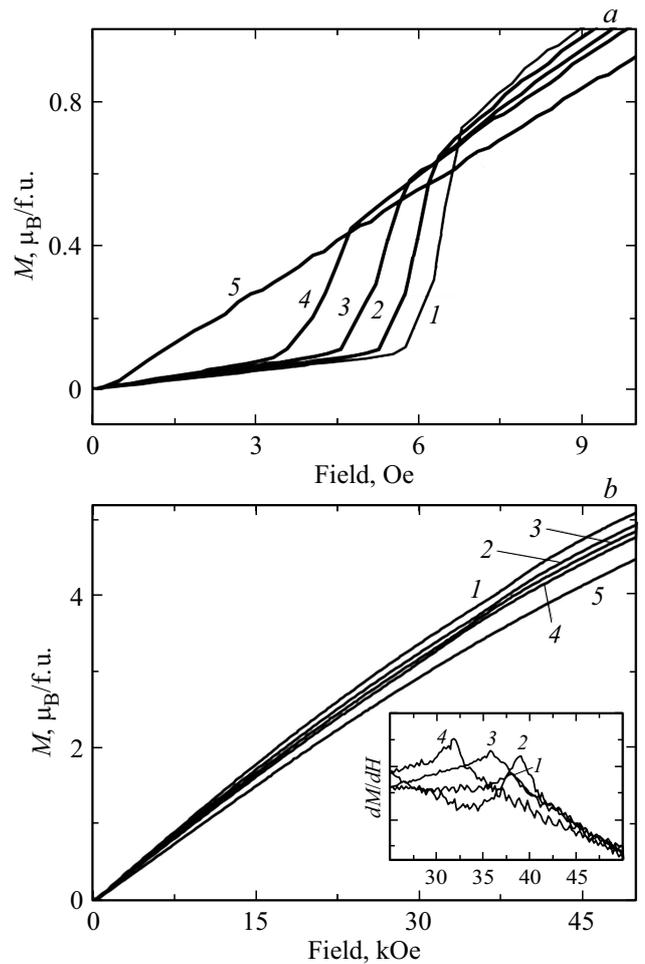
больше  $3+$ . К сожалению, определить количественный и качественный состав примеси из магнитных измерений для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$  не представляется возможным в виду большой вариативности возможных комбинаций. Единственное, что можно утверждать, так это не очень высокое качество данных соединений, что хорошо видно, например, на относительно широком температурном интервале спин-переориентационного перехода (рис. 1).

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности при  $T = 4.2\text{ K}$ . Спин-переориентационный переход наблюдается для обоих направлений магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . И также можно отметить, что наибольшее значение имеет состав  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , тогда как наличие примеси приводит к смещению перехода в область низких полей.

При повышении температуры спин-переориентационный переход на полевых зависимостях для всех составов смещается в область более низких температур и при температурах больше  $\sim 10\text{ K}$  не наблюдается вовсе.



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (квадраты),  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  (кружки) и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$  (треугольники) измеренные при температуре  $4.2\text{ K}$  и в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (a) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (b). На вставках тоже самое в другом масштабе.



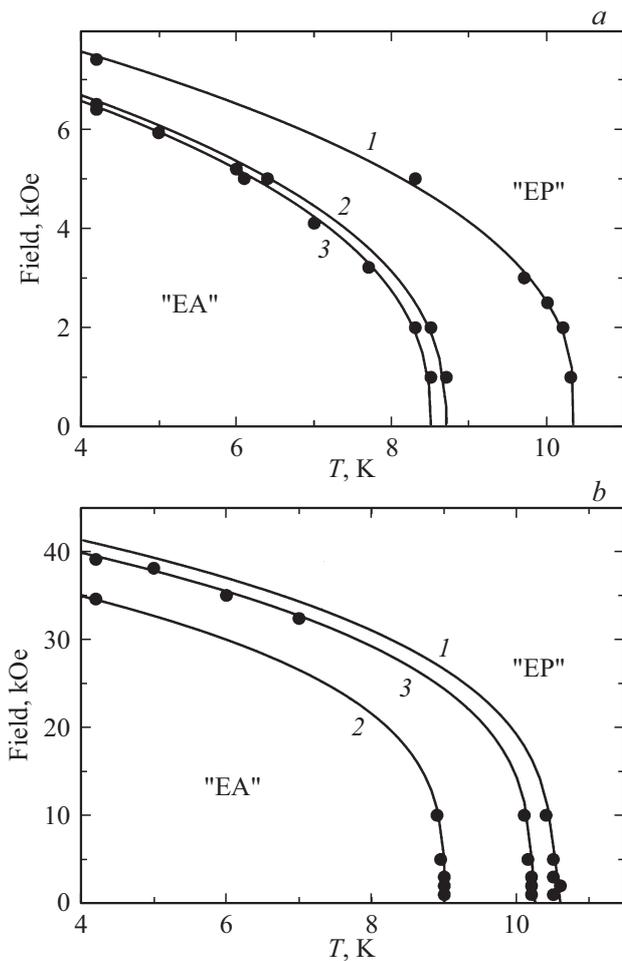
**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$  полученные в различных температурах: 1 —  $4.2\text{ K}$ , 2 —  $5\text{ K}$ , 3 —  $6\text{ K}$ , 4 —  $7\text{ K}$ , 5 —  $10\text{ K}$  в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (a) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (b). На вставке рисунка b производная намагниченности.

В качестве примера такие зависимости представлены для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Mo}$  на рис. 4.

Используя данные температурных и полевых зависимостей намагниченности, можно построить фазовые диаграммы магнитного состояния „температура магнитное поле“ для всех составов. Такие диаграммы представлены на рис. 5. Температура перехода определялась по точке перегиба кривых  $M(T)$  и  $M(H)$ .

Объяснение магнитного поведения ферробората гадолиния было дано в работе [15]. Там было показано, что магнитное состояние определяется знаком константы одноосной анизотропии, вклад в которую дают подсистемы ионов железа и гадолиния, причем с разным знаком.

В логику такой модели укладывается поведение ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ . Так замещение ионов гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  ионами висмута  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к уменьшению вклада в редкоземельную подсистему, и как результат, к уменьшению суммарной константы одноосной анизотропии. Это приводит смещению границы существования



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма магнитного состояния ферроборатов гадолиния 1 —  $GdFe_3(BO_3)_4$ , 2 —  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ , 3 —  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  в геометрии  $H \parallel c$  (a) и  $H \perp c$  (b). EA — область состояния типа „легкая ось“, EP — область состояния типа „легкая плоскость“.

одноосного состояния в сторону меньших температур и полей.

Для ферробората  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  должно быть наоборот (в предположении, что в качестве примеси могут быть только ионы  $Mo^{3+}$ , которые замещают ионы железа  $Fe^{3+}$ ). Если же допустить высказанное ранее нами предположение о присутствии в качестве примеси наряду с ионами молибдена ионов калия, то смещение границы существования одноосного (или легкоосного) состояния в сторону меньших температур и полей для ферробората  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  выглядит логичным.

#### 4. Заключение

Проведен сравнительный анализ магнитных свойств ферроборатов гадолиния  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных из трех различных растворителей: вольфрамат-литиевого, тримолибдат-висмутного и молибдат-калиевого растворов.

Из магнитных исследований следует, что ферроборат  $GdFe_3(BO_3)_4$  не содержит неконтролируемых примесей, и, следовательно, является наиболее чистым соединением. Для  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  подтверждено вхождение неконтролируемых примесей  $Bi^{3+}$  в небольших количествах,  $\sim 6$  at%. Для  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  ситуация выглядит наиболее сложной. Высказано предположение о присутствии в качестве неконтролируемой примеси, как ионов Мо (причем валентности большей, чем  $3+$ ), так и ионов калия  $K^+$ . При этом определить количественный и качественный состав примеси не представляется возможным в виду большой вариативности возможных комбинаций.

Построены фазовые диаграммы магнитного состояния „температура — магнитное поле“ исследуемых кристаллов. Показано, что поведение  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  объясняется в рамках простой модели, учитывающей антиферромагнитные взаимодействия внутри железной подсистемы и между железной и гадолиниевой подсистемами. Поведение ферробората  $GdFe_3(BO_3)_4:Mo$  в рамках этой же модели можно объяснить, только предположив вхождение в качестве неконтролируемых примесей, как ионов молибдена, так и ионов калия.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Красноярского краевого научного фонда № 22-12-20019.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 6, 335 (2005).
- [2] 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**, 6, 640 (2010).
- [3] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **80**, 10, 104424 (2009).
- [4] А.Н. Васильев, Е.А. Попова. ФНТ **32**, 8/9, 968 (2006).
- [5] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. ЖЭТФ **144**, 6, 1174 (2013).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 593 (2012).
- [7] T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura. Nature Mater. **13**, 6, 618 (2014).
- [8] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
- [9] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Crystallogr. Rep. **50**, S1, 97 (2005).
- [10] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. Opt. Mater. **34**, 11, 1885 (2012).

- [11] I.S. Lyubutin, A.G. Gavriiliuk, N.D. Andryushin, M.S. Pavlovskiy, V.I. Zinenko, M.V. Lyubutina, I.A. Troyan, E.S. Smirnova. *Cryst. Growth Des.* **19**, 12, 6935 (2019).
- [12] И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Н.В. Михашенок, В.Р. Титова. *ФТТ* **65**, 2, 243 (2023).
- [13] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
- [14] H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. *Phys. Rev. B* **78**, 214407 (2008).
- [15] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. *ЖЭТФ* **246**, 10, 887 (2004).

*Редактор Ю.Э. Китаев*