

01,07

Влияние кристаллохимических условий выращивания монокристаллов тригональных ферроборатов $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой хантита на их магнитные свойства

© В.Р. Титова, И.А. Гудим, А.В. Шабанов, Е.В. Еремин[¶]

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

[¶] E-mail: eev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 5 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 19 ноября 2025 г.

Принята к публикации 20 ноября 2025 г.

Выполнено сравнение магнитных свойств монокристаллов $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенных из разных раствор-расплавов: на основе тримолибдата висмута и вольфрамата лития. Монокристаллы ферробората из литиево-вольфраматного раствора-расплава были выращены впервые. Методом энергодисперсионной спектроскопии был определен химический состав ферроборатов. Установлено, что ионы Bi^{3+} замещают ионы Nd^{3+} ($\sim 5\%$ at.) в случае применения тримолибдата висмутого растворителя. При использовании литиево-вольфраматного раствора-расплава примеси из растворителя не входят в матрицу кристалла. Из магнитных исследований определены температуры Нееля T_N , параметры Кюри, рассчитаны эффективные магнитные моменты μ_{eff} , построены фазовые диаграммы магнитного состояния ферроборатов в координатах „температура–магнитное поле“.

Ключевые слова: раствор-расплавный метод, магнитные диэлектрики, антиферромагнетики.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62128.311-25

1. Введение

Редкоземельные ферробораты со структурой хантита $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La}–\text{Lu}$) привлекают повышенное внимание, благодаря наличию у них уникальных физических свойств. Эти соединения имеют ромбоэдрическую структуру типа природного минерала хантита, описываемую пространственной группой $R\bar{3}2$ или $P\bar{3}121$. Нецентросимметричная структура делает эти материалы перспективными кандидатами для оптических приложений, благодаря их хорошим люминесцентным и нелинейным оптическим свойствам. Для ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ 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). Железная подсистема упорядочивается при $T_N = 30–40$ К. Редкоземельная подсистема подмагничена f - d взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. То есть магнитная кристаллографическая анизотропия определяется именно типом редкоземельного иона: реализуется либо легкоосная (ЛО) антиферромагнитная структура, когда спины ионов железа упорядочены вдоль тригональной c -оси ($R = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}$) [2], либо легкоплоскостная (ЛП) структура ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Y}$), когда спины ионов железа упорядочены

в плоскости ab перпендикулярно c -оси кристалла [2]. Кроме того, для ферроборатов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8–10] и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3,11] при изменении температуры наблюдается спин-переориентационный переход от антиферромагнитной структуры с анизотропией типа „легкая ось“ к структуре типа „легкая плоскость“. Аналогичный переход наблюдается и в замещенном ферроборате $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3,12].

Важно отметить, что анизотропия редкоземельных ионов играет определяющую роль в магнитоэлектрических свойствах редкоземельных ферроборатов. Например, для легкоплоскостных ферроборатов неодима и самария электрическая поляризация, возникающая в магнитных полях (ΔP), имела максимальное значение для ферроборатов и достигала $\sim 500 \mu\text{C/m}^2$ [2]. Индуцированная магнитным полем ΔP для ферроборатов европия и голмия ($T > 5$ К), также обладающих легкоплоскостной анизотропией, достигает меньших, но все же существенных величин около десятков $\mu\text{C/m}^2$ [3]. Для сильно анизотропных ионов $\text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ реализуется магнитная структура типа „легкая ось“, и спины ионов Fe^{3+} упорядочиваются ниже T_N вдоль тригональной c -оси кристалла, что приводит к антиферромагнитной поляризации редкоземельных ионов за счет f - d обмена. В этом случае магнитоэлектрический эффект имеет на порядок меньшую величину [2].

Изначально для изоструктурных нелинейно-оптических кристаллов тригональных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, была разработана методика выращивания

из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ [13]. Позже для выращивания монокристаллов $RAl_3(BO_3)_4$ и $RFe_3(BO_3)_4$ были предложены новые растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$ [14]. 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 [15]. Однако в ряде работ, с использованием методов химического анализа, рентгеноструктурных и магнитных исследований было показано, что ионы Bi^{3+} замещают редкоземельный ион в количестве $\sim 5-6\%$ at., что, тем не менее, меньше, чем вхождение калия и молибдена [16-19]. В связи с вышеуказанным были предложены растворы-расплавы на основе вольфрамата лития. Предполагалось, что в последнем случае ионы из растворителя не входят в матрицу кристалла. И действительно, в работе [17] на примере ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ показано, что это действительно так.

Данная работа посвящена сравнению магнитных свойств смешанных ферроборатов $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, выращенных из различных растворителей. Для этой цели была разработана технология раствор-расплавного роста замещенного ферробората $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ на основе вольфрамата лития $Li_2WO_4-B_2O_3$. Сравнение осуществлялось с ферроборатом $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, выращенным из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута. Важно отметить интерес именно к этому соединению, так как именно на нем было достигнуто рекордное значение магнитоэлектрической поляризации в ферроборатах ($\sim 900 \mu C/m^2$) [3].

Ферроборат $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре описываются пространственной группой $R32$, а при низких температурах $P3_{1}21$ [20]. Магнитная структура пока еще доподлинно не известна. Теоретические расчеты, как возможный вариант, предполагают наличие угловой фазы ниже температуры спин-переориентационного перехода [12].

2. Методика эксперимента и подготовка образцов

Монокристаллы ферробората $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ были выращены из двух раствор-расплавных систем: на основе тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$, подробно описанной в работе [12] и на основе вольфрамата лития $Li_2WO_4-B_2O_3$. В последнем случае ферробораты $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ выращивались впервые. Для этого была разработана технология роста из раствора-расплава на затравку.

Для выращивания кристаллов $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ был выбран раствор-расплав:

$80\% \text{ wt. } \{Bi_2Mo_3O_{12} + 3B_2O_3 + 0.5(Nd_2O_3 + Ho_2O_3)\} + 20\% \text{ wt. } Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$.

Для приготовления 100 g раствора-расплава были наплавлены:

$B_2O_3-16.2 \text{ g}, Bi_2O_3-25.6 \text{ g}, MoO_3-24.0 \text{ g}, Fe_2O_3-8.6 \text{ g}, Nd_2O_3-11.82 \text{ g}, Ho_2O_3-13.78 \text{ g}$.

Второй раствор-расплав:

$78\% \text{ wt. } \{Li_2WO_4 + 3.3B_2O_3 + 0.5(Nd_2O_3 + Ho_2O_3)\} + 22\% \text{ wt. } Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4(Li_2WO_4-24.05 \text{ g}, B_2O_3-26.62 \text{ g}, Ho_2O_3-21.09 \text{ g}, Nd_2O_3-18.78 \text{ g}, Fe_2O_3-9.45 \text{ g})$.

Области стабильности кристаллов $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ определены методом прямого фазового зондирования.

Использовалась одинаковая методика выращивания для обоих типов растворов-расплавов. Растворы-расплавы готовились в платиновом цилиндрическом тигле ($D = 57 \text{ mm}$, $H = 65 \text{ mm}$) последовательным сплавлением окислов $B_2O_3+[Bi_2O_3+MoO_3]$ либо Li_2WO_4 , $[Nd_2O_3+Ho_2O_3+Fe_2O_3]$ при $T = 1050-1100^\circ\text{C}$. Затем тигель с приготовленным раствором-расплавом помещался в кристаллизационную печь. Гомогенизация раствора-расплава осуществлялась при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 5–10 h с погруженным в него и вращающимся со скоростью $\omega = 1 \text{ rps}$ стержневым кристаллодержателем. Предварительный поиск температуры насыщения (T_{sat}) проводился по наблюдениям за образованием на кристаллодержателе спонтанных кристаллов. После повторной гомогенизации T_{sat} уточнялась в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью уже полученных кристаллов. Обычно на стержневом держателе закреплялось 4 „точечных“ затравки, которыми служили качественные кристаллы с линейным размером $\sim 1 \text{ mm}$.

Температура насыщения составила 960°C для первого и 980°C для второго раствора-расплава. Ширина метастабильной зоны $\Delta T_{\text{met}} \approx 12^\circ\text{C}$ определялась как максимальное переохлаждение, при котором не было спонтанного зарождения в течение 20 h.

После перегрева раствора-расплава при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 2–4 h кристаллодержатель с затравками подвешивался над раствором-расплавом, и температура в печи понижалась до $T = T_{\text{sat}} + 7^\circ\text{C}$.

Затем кристаллодержатель погружался в раствор-расплав на глубину 15–20 mm, и включалось реверсивное (с периодом 1 min) вращение со скоростью $\omega = 1 \text{ rps}$. Через $t = 15 \text{ min}$ температура понижалась до стартовой $T = T_{\text{sat}} - 7^\circ\text{C}$, что соответствует середине метастабильной зоны. Далее температура раствора-расплава плавно снижалась по программе с нарастающим темпом $1-2^\circ\text{C/day}$, рассчитанным на скорости роста кристаллов не более 1 mm/day.

После завершения процесса роста кристаллодержатель приподнимался над раствором-расплавом и охлаждался до комнатной температуры при отключенном питании печи. Раствор-расплавы за 30-ти суточный цикл обычно теряли за счет испарения не более 2 % массы. После пополнения кристаллообразующими окислами в количестве, соответствующем массе извлеченных кристаллов, они имели T_{sat} близкие к исходным и использовались повторно. Кристаллы освобождались от остатков

раствора-расплава травлением в горячем 20 % водном растворе азотной кислоты.

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS-9 (Quantum Design) в температурном интервале 4.2–300 К и магнитных полях до 9 Т.

Химический состав выращенных кристаллов изучался методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с использованием детектора Bruker XFlash 430-H (Германия), соединенного с электронным микроскопом. Исследуемые кристаллы с помощью двухстороннего проводящего углеродного скотча закреплялись на металлическом столике. Далее столик с приклеенными образцами помещался в рабочую камеру сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU3500 (Япония). Для получения электронных микрофотографий устанавливалось ускоряющее напряжение 20 кВ. Наблюдение проводилось в режиме обратно рассеянных электронов (BSE), так как в этом режиме сигнал отраженных электронов чувствителен к композиционному контрасту. Для каждого образца выбирались участки, для которых проводились элементное картирование и полукачественный анализ химического состава.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (выращенного из тримолибдат висмутого раствора-расплава) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (выращенного из вольфрамат литиевого раствор-расплава) при ориентации магнитного поля вдоль (рис. 1) и перпендикулярно оси третьего порядка c -оси (рис. 2). Из графиков видно, при высоких температурах намагниченность возрастает в соответствии с законом Кюри–Вейса.

В районе ~ 30 К заметен слабый излом, соответствующий температуре антиферромагнитного упорядочения железной подсистемы T_N . Лучше всего это переход замечен на производной от намагниченности по температуре (рис. 3). Видно, что температуры Нееля T_N образцов практически совпадают и равны $T_N = 31.5$ К. Это еще раз указывает на тот факт, что дальний магнитных порядок в ферроборатах в первую очередь определяется подсистемой ионов железа Fe^{3+} .

Далее при понижении температуры в районе 8–9 К в обоих направлениях магнитного поля $H \parallel c$ и $H \perp c$ на зависимостях $M(T)$ наблюдается резкий излом. Это особенность была интерпретирована ранее как спин-переориентационный переход из состояния типа „легкая плоскость“ (ЛП) в состояние типа „легкая ось“ (ЛО) [3]. На самом деле ситуация намного сложнее, так как возможно еще и наличие угловой фазы в каком-то интервале температур и магнитных полей, а также неколлинеарных магнитных подрешеток [12]. Подобный переход наблюдается и в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где аналогично

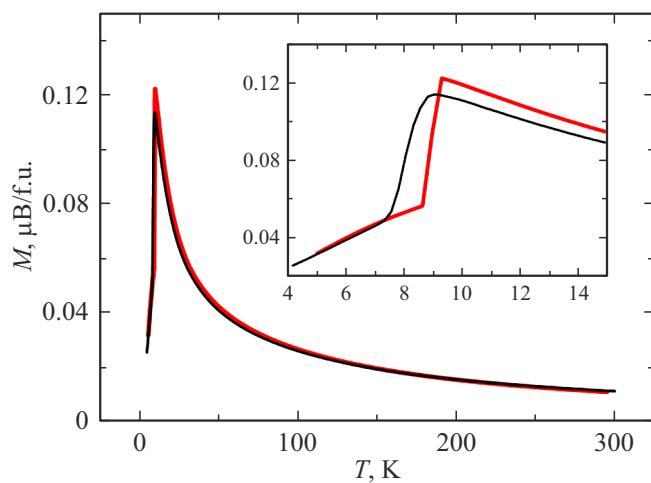


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (черный) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (красный), измеренные в магнитном поле $H = 1$ кОе, в геометрии $H \parallel c$. На вставке тоже самое в другом масштабе.

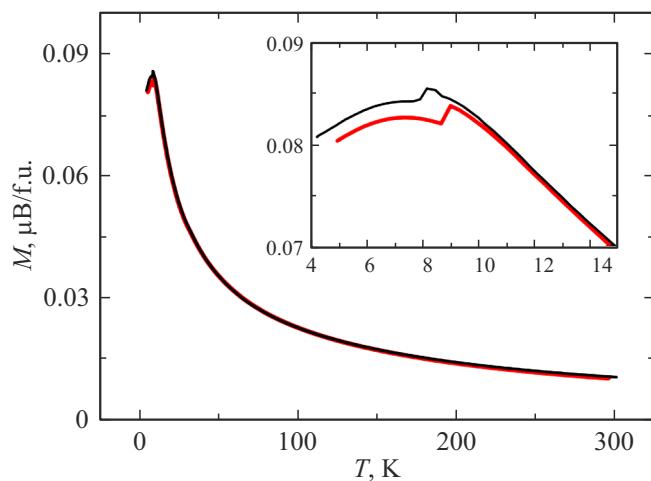


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (черный) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (красный), измеренные в магнитном поле $H = 1$ кОе, в геометрии $H \perp c$. На вставке тоже самое в другом масштабе.

нельзя корректно свести рассматриваемую антиферромагнитную структуру к классической двухподрешеточной модели.

Из зависимостей $M(T)$ видно, что температура спин-переориентационного перехода (T_{SR}) примерно на 1°K выше у $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, чем у $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$.

На рис. 4 и 5 представлены полевые зависимости намагниченности при различных температурах, измеренные в ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно c -оси кристалла. Видно, что спин-переориентационный переход наблюдается для обоих направлений магнитного поля $H \parallel c$ и $H \perp c$. Отметим, что в направлении $H \parallel c$ полевые зависимости

соответствует поведению двухподрешеточного антиферромагнетика (рис. 4). В случае же ориентации магнитного поля перпендикулярно с-оси кристалла, рас-

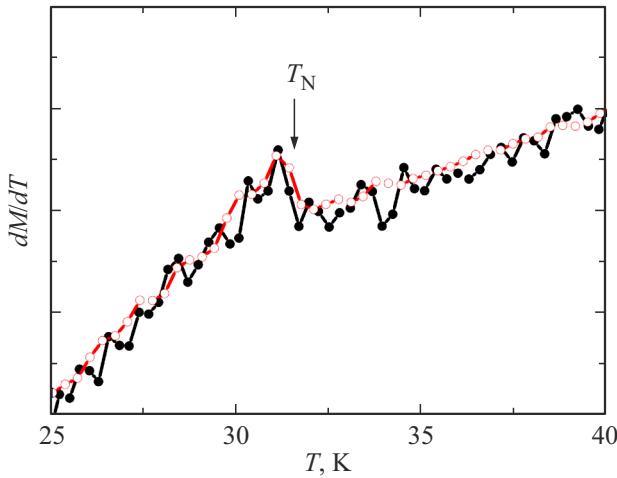


Рис. 3. Температурная зависимость dM/dT для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (черный) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (красный).

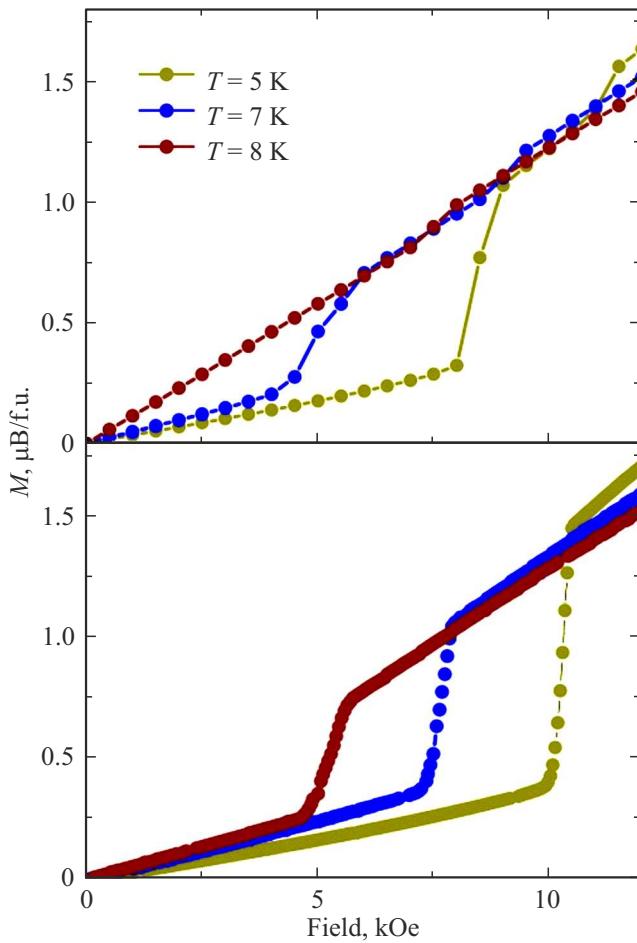


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (сверху) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (снизу), измеренные при разных температурах в геометрии $H \parallel c$.

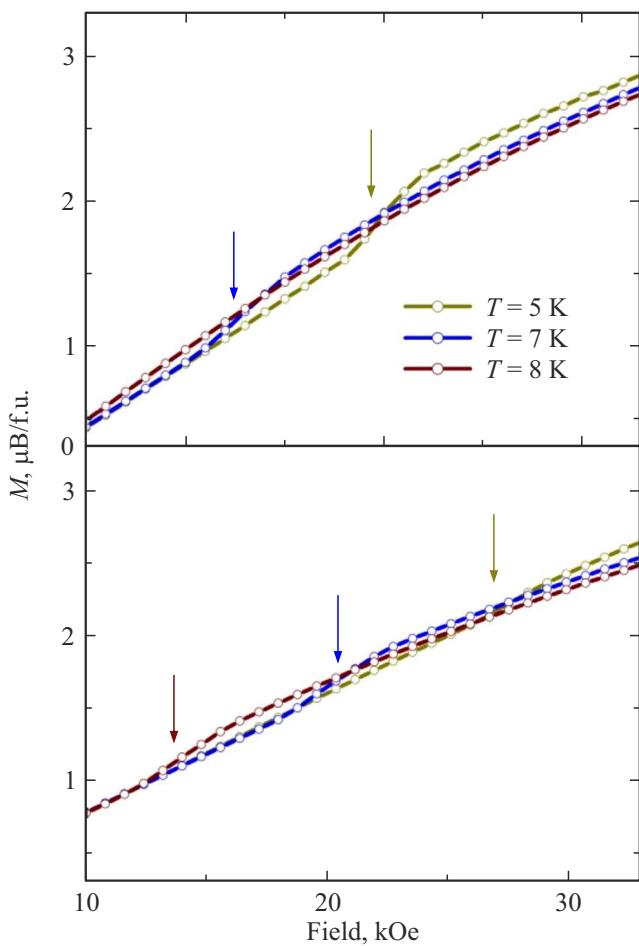


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (сверху) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (снизу), измеренные при разных температурах в геометрии $H \perp c$.

сматриваемую магнитную структуру нельзя свести к коллинеарной двухподрешеточной модели (рис. 5). Так как в случае $H \perp c$ никаких особенностей не должно наблюдаться, полевая зависимость $M(H)$ должна быть линейна. Несмотря на вышеописанные результаты, мы продолжим пока интерпретировать наблюдаемый спин-переориентационный переход как переход типа „легкая плоскость“ – „легкая ось“.

Из рис. 4 и 5 видно, что по мере увеличения температуры критическое поле спин-переориентационного перехода (H_{SR}) смещается в область малых полей и выше определенной температуры не наблюдается вовсе. Сравнивая $M(H)$ для этих двух соединений можно отметить, что H_{SR} для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ меньше по величине, чем H_{SR} для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для обоих ориентаций магнитного поля $H \parallel c$ (рис. 4) и $H \perp c$ (рис. 5).

Температурные зависимости критических полей переходов между состояниями ЛО и ЛП для обоих составов и ориентаций магнитного поля $H \parallel c$ и $H \perp c$ построены с использованием данных $M(T)$ и $M(H)$. На

Магнитные параметры исследуемых соединений

	$\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$	$\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$
Уточненный состав	$\text{Ho}_{0.50}\text{Nd}_{0.45}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ho}_{0.42}\text{Nd}_{0.58}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$
T_N , К	31.5	31.5
θ_{\parallel} , К	-55.1	-38.5
θ_{\perp} , К	-80.4	-66.1
μ_{eff} , μ_B	13.3	12.8
μ_{theor} , μ_B	12.95	12.73

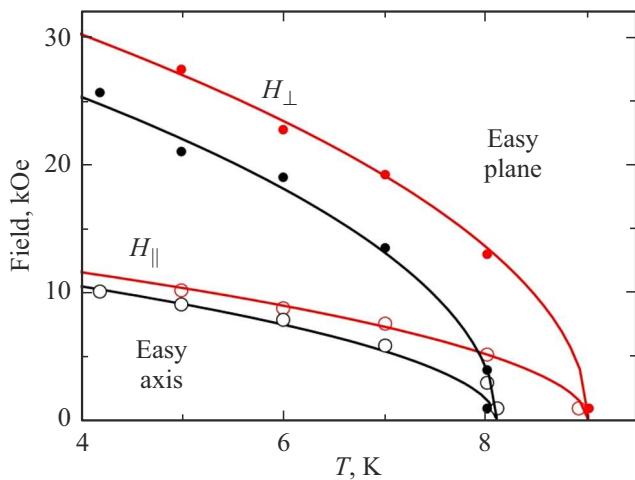


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ (черный) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (красный) в магнитном поле, приложенном параллельно и перпендикулярно c -оси кристалла.

рис. 6, где представлены эти зависимости, изображены магнитные фазовые диаграммы $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в соответствующих магнитных полях. Состояния ЛО и ЛП расположены ниже и выше соответствующей фазовой границы.

Из диаграмм видно, что величина спин-переориентационного перехода больше для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, чем для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ на всем ($T-H$) пространстве.

4. Обсуждение результатов

В парамагнитной области для обоих составов намагниченность подчиняется закону Кюри–Вейса, откуда можно найти парамагнитные температуры Кюри θ и эффективный магнитный момент μ_{eff} . Экспериментально найденные θ зависят, как от состава, так и от направления магнитного поля (см. таблицу). Отрицательный знак θ говорит о наличии антиферромагнитного обмененного взаимодействия в магнитной системе, что характерно для всех ферроборатов со структурой хан-

тита. Видно, что величина θ имеет меньшее значение (по абсолютной величине) у $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, по сравнению с $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$. Этот факт оказался неожиданным. Казалось бы, должно быть наоборот, так как немагнитные ионы висмута Bi^{3+} должны замещать магнитные ионы Nd^{3+} и Ho^{3+} .

Экспериментально определенный эффективный магнитный момент одной структурной единицы μ_{eff} был вычислен из тангенса наклона обратной зависимости температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и представлен в таблице. Оказалось, что и эффективный магнитный момент у соединения $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ больше на $0.5 \mu_B$, чем у $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, хотя и здесь должно быть наоборот.

Теоретическое значение эффективного магнитного момента можно рассчитать следующим образом:

$$\mu_{\text{theor}} = \sqrt{3 \cdot g_S^2 \cdot \langle S_{\text{Fe}} \rangle^2 \cdot \mu_B^2 + n1 \cdot g_{J\text{Ho}}^2 \cdot \langle J_{\text{Ho}} \rangle^2 \cdot \mu_B^2 + n2 \cdot g_J \text{Nd}^2 \cdot \langle J_{\text{Nd}} \rangle^2 \cdot \mu_B^2}, \quad (1)$$

где $g_S = 2$ — g -фактор, учитывающий только спиновый магнитный момент, $g_{J\text{Ho}} = 5/4$ — фактор Ланда для иона Ho^{3+} , $g_{J\text{Nd}} = 8/11$ — фактор Ланда для иона Nd^{3+} , $\langle S_{\text{Fe}} \rangle^2 = S \cdot (S+1)$ — квадрат оператора спинового момента иона железа ($S = 5/2$ для Fe^{3+}), $\langle S_{\text{Ho}} \rangle^2 = J \cdot (J+1)$ — квадрат оператора полного момента иона гольмия ($J = 8$ для Ho^{3+}), $\langle S_{\text{Nd}} \rangle^2 = J \cdot (J+1)$ — квадрат оператора полного момента иона неодима ($J = 8$ для Nd^{3+}), $n1$, $n2$ — доля ионов гольмия и неодима соответственно ($n1 + n2 = 1$).

Если предположить идеальный случай, что ионы гольмия и неодима входят в матрицу кристалла в пропорции 1:1 и полное отсутствие примесей, то в этом случае теоретическое значение μ_{eff} будет равно $12.95 \mu_B$. Это значение близко к экспериментально определенным значениям μ_{eff} для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$. Однако возникает вопрос — почему μ_{eff} для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ меньше теоретического, а для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ больше?

Поэтому для понимания более точной картины методом EDX была предпринята попытка определить

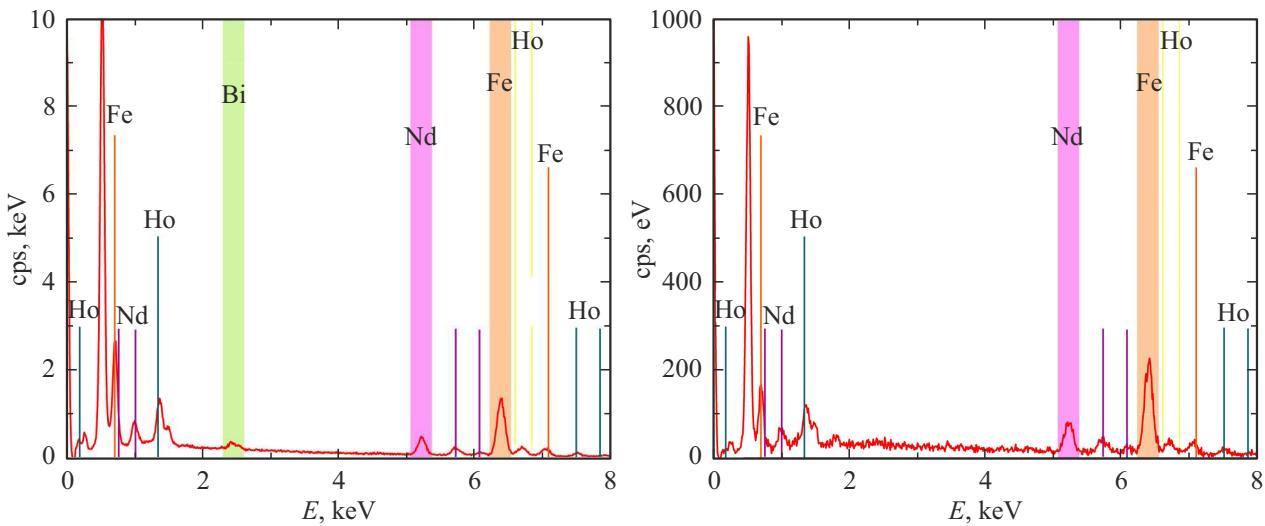


Рис. 7. Спектр рентгеновского излучения от образцов $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенных с использованием тримолибдат висмутого (слева) и вольфрамат литиевого (справа) раствор-расплавов.

химический состав исследуемых соединений. Из анализа спектров рентгеновской флюoresценции, приведенных на рис. 7, были определены составы обоих соединений. Использование программного пакета Quantax Espirit дает следующие расчетные результаты: $\text{Ho}_{0.50}\text{Nd}_{0.45}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ — для образца, выращенного из тримолибдат висмутого раствора-расплава и $\text{Ho}_{0.42}\text{Nd}_{0.58}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ — для образца, выращенного из вольфрамат литиевого раствора-расплава. Следует обратить внимание, что относительная погрешность в определении состава была равна $\delta = 1.5\%$.

Объяснить такое разное содержание ионов Ho^{3+} и Nd^{3+} в ферроборатах можно следующим образом. Как известно, при получении кристаллов из висмутомолибдатного раствора-расплава происходит частичное замещение в подсистеме редкой земли. Причем, учитывая, что ионный радиус неодима Nd^{3+} ближе к ионному радиусу висмута Bi^{3+} (98.3 и 120 pm соответственно), и существенно большую разницу с ионным радиусом гольмия (90 pm), замещение идет в основном в подсистеме неодима.

Для литий-вольфраматной системы такого замещения быть не может, так как ионные радиусы лития и вольфрама (73 pm и 62 pm соответственно) существенно отличаются от ионных радиусов редких земель. Здесь, вероятно, коэффициенты распределения между кристаллом и раствором-расплавом несколько больше единицы для неодима и, меньше для гольмия. В данном случае коэффициент распределения не может быть рассчитан заранее, а только подобран по экспериментальным данным.

Для понимания всей картины магнитного поведения необходимо учитывать все конкурирующие обменные взаимодействия в этом соединении [12]. Как известно, магнитные моменты ионов железа Fe^{3+} в

$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитно упорядочиваются при $T_N \sim 38-39\text{ K}$, и при понижении до температуры T_{SR} часть их лежит в базисной плоскости ab также как и все магнитные моменты ионов Ho^{3+} , а остальные ионы Fe^{3+} расположены под углом к плоскости [21]. При $T_{SR} = 4.7\text{ K}$ происходит спонтанный спин-переориентационный переход, в результате которого магнитные моменты гольмия располагаются под углом к оси третьего порядка, в то время как Fe -подсистема становится ориентированной вдоль c -оси. В $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T < T_N \sim 31\text{ K}$ все магнитные моменты лежат в базисной плоскости ab [22]. Таким образом, в результате конкуренции разных вкладов от Ho -, Nd - и Fe -подсистем в магнитную анизотропию в соединении $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ возможно возникновение спонтанных и индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов.

Такие переходы были обнаружены для составов $x = 0.5$ [3,12] и 0.75 [23]. Казалось очевидным, что замещение ионов Ho^{3+} на ионы Nd^{3+} , стабилизирующие легкоплоскостное состояние, в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ должно было привести к сдвигу температуры спин-переориентационного перехода из состояния типа ЛП в состояние ЛО от обнаруженного в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ значения ($T_{SR} = 4.7\text{ K}$) в область более низких температур. Однако, в $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ температура T_{SR} неожиданно увеличилась до 8 K [3], а в $\text{Ho}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ значение T_{SR} осталось примерно таким же, как и в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [23]. Данный результат ярко показывает, что простого сложения вкладов от ЛО- и ЛП-подсистем в замещенном соединении недостаточно для объяснения происходящих процессов в результирующей магнитной структуре. Так в работе [12] показано, что увеличение T_{SR} в $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (по сравнению с $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$) обусловлено расширением температурно-

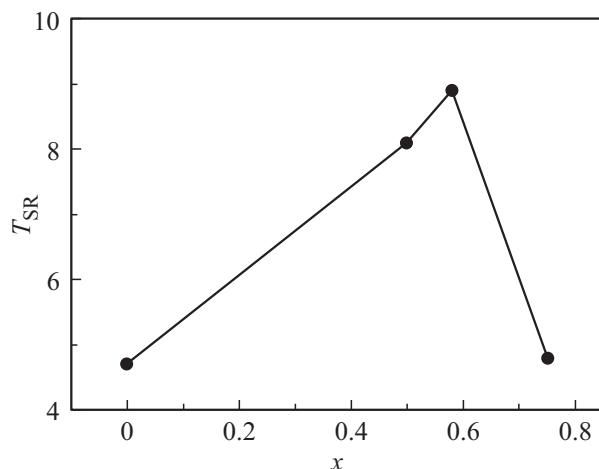


Рис. 8. Зависимость температуры спин-переориентационного перехода T_{SR} в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от концентрации x . Данные для $x = 0$ взяты из работы [11], для $x = 0.75$ из работы [23], остальные из представляемой работы.

го диапазона устойчивости начального низкотемпературного состояния магнитной подсистемы вследствие его изменения с легкоосного состояния (как в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$) на угловое состояние.

Таким образом, очевидно, что за температуру спин-переориентационного перехода в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, в первую очередь, ответственен ион гольмия Ho^{3+} , причем этот вклад нелинейный и зависит от его содержания в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

На рис. 8 представлена зависимость температуры T_{SR} , определенной в магнитном поле 1 кОе, от содержания ионов Ho^{3+} в соединении $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Видно, что по мере увеличения концентрации x , температура T_{SR} вначале растет, достигает своего максимума в диапазоне $x = 0.58–0.75$, и только после достижения максимального значения будет снижаться.

Однако, стоит заметить, что не следует все сводить только к влиянию ионов Ho^{3+} . В работе [12] в рамках единого теоретического подхода, который базируется на приближении молекулярного поля и расчетах в модели кристаллического поля для редкоземельного иона было показано, что данный спин-переориентационный переход обусловлен различными температурными зависимостями конкурирующих вкладов редкоземельных (Ho и Nd) и Fe-подсистем в полную магнитную анизотропию $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Поэтому для более полного понимания наблюдаемого магнитного поведения в дальнейшем необходимы дополнительные исследования дифракции упругого рассеивания нейтронов.

5. Заключение

Впервые из раствора-расплава на основе вольфрамата лития были выращены монокристаллы $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (с $x = 0.5$ по закладке).

Для сравнения были выращены монокристаллы $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.5$ по закладке) с использованием растворителя на основе тримолибдата висмута. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств выращенных ферроборатов.

Методом EDX был определен химический состав ферроборатов: $\text{Ho}_{0.50}\text{Nd}_{0.45}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ — для образца, выращенного из тримолибдат висмутого раствор-расплава и $\text{Ho}_{0.42}\text{Nd}_{0.58}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ — для образца, выращенного из вольфрамат-литиевого раствор-расплава. Показано, что ионы Bi^{3+} преимущественно замещают ионы неодима Nd^{3+} , если выращивание осуществляется из тримолибдат висмутого раствор-расплава. В случае использования вольфрамат литиевого растворителя ни ионы лития, ни ионы вольфрама в матрицу кристалла не входят. Однако оказалось, что коэффициенты распределения между кристаллом и раствором-расплавом несколько больше единицы для неодима и, меньше для гольмия. Это связано с тем, что коэффициент распределения не может быть рассчитан заранее, а только подобран по экспериментальным данным.

Из магнитных исследований были определены температуры Нееля, парамагнитные температуры Кюри, рассчитаны эффективные магнитные моменты μ_{eff} . В обоих случаях μ_{eff} оказался немного больше, чем теоретически рассчитанный, с учетом химического состава для данных соединений. Построены фазовые диаграммы магнитного состояния „температура–магнитное поле“ исследуемых кристаллов.

Показано, что смещение спин-переориентационного перехода T_{SR} в $\text{Ho}_{0.42}\text{Nd}_{0.58}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в область более высоких температур и полей, по сравнению с $\text{Ho}_{0.50}\text{Nd}_{0.45}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ укладывается в представление того, что концентрация ионов Ho^{3+} в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ влияет нелинейно на величину T_{SR} с ярко выраженным максимумом в диапазоне $x = 0.58–0.75$. Для полного понимания магнитного поведения необходимы дальнейшие исследования дифракции упругого рассеивания нейтронов.

Благодарности

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики госзаказа Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии 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. Nat. Mater. **13**, 6, 618 (2014).
- [8] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. ЖЭТФ **246**, 10, 887 (2004).
- [9] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. JMMM **258–259**, 532 (2003).
- [10] H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. Phys. Rev. B **78**, 214407 (2008).
- [11] A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, V. Temerov. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 436001 (2009).
- [12] И.А. Гудим, А.А. Демидов, Е.В. Еремин, D.K. Shukla. ФТТ **60**, 10, 1947 (2018).
- [13] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth Ch. **31**, 179 (1995).
- [14] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Cryst. Rep. **50**, 97 (2005).
- [15] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. Optic. Mat. **34**, 11, 1885 (2012).
- [16] I.S. Lyubutin, A.G. Gavriliuk, 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).
- [17] И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Н.В. Михашенок, В.Р. Титова. ФТТ **65**, 2, 243 (2023).
- [18] Е.В. Еремин, И.А. Гудим, В.Р. Титова. ФТТ **65**, 11, 1925 (2023).
- [19] И.А. Гудим, В.Р. Титова, Е.М. Мошкина, М.С. Павловский, А.С. Крылов, Е.В. Еремин. ФТТ **66**, 11, 1986 (2024).
- [20] A. Tripathy, K. Gautam, K. Dey, S.R. Sahu, A. Ahad, A. Upadhyay, A. Sagdeo, S. Francoual, P.J. Bereciartua, I. Gudim, J. Strempfer, V.G. Sathe, D.K. Shukla. Phys. Rev. B **107**, 214106 (2023).
- [21] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 365209 (2008).
- [22] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, and V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
- [23] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. J. Appl. Phys. **107**, 09D913 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов