05,07

Резонансные исследования влияния примеси Bi^{3+} на магнитную анизотропию и фазовые диаграммы в ферроборате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$

© А.И. Панкрац [1], С.А. Скоробогатов [1,2], И.Н. Хороший [1], С.М. Жарков [1,2], Г.М. Зеер [2], И.А. Гудим [1], В.Р. Титова [1]

[1] Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия
[2] Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

E-mail: pank@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2025 г.
В окончательной редакции 1 октября 2025 г.
Принята к публикации 13 октября 2025 г.

Сравниваются резонансные свойства монокристаллов гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ различного качества: номинально чистых и содержащих примеси ионов Bi^{3+}. Методом EDS определено, что реальное содержание примеси висмута близко к оценке в 6 %, сделанной ранее на основе магнитных исследований. Резонансные свойства подтверждают, что в обоих кристаллах формируются похожие магнитные фазовые диаграммы с ориентационным переходом между легкоосным и легкоплоскостным антиферромагнитным упорядочением, который реализуется либо как спонтанный переход при температуре T_{SR}, либо как переход в индуцированное магнитным полем легкоплоскостное состояние при $T < T_{SR}$. Из резонансных данных вычислены температурные зависимости эффективных полей магнитной анизотропии и магнитоанизотропных вкладов подсистем железа и гадолиния. Сделан вывод о том, что примесь ионов Bi^{3+} не только подавляет вклад подсистемы гадолиния, которую эти ионы частично замещают, но также вызывает уменьшение вклада подсистемы железа. В результате суммарное изменение эффективного поля анизотропии кристалла оказывается достаточно слабым.

Ключевые слова: магнитная анизотропия, резонансные свойства, магнитные фазовые диаграммы, редкоземельные ферробораты

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62135.186-25

1. Введение

В последнюю пару десятилетий не ослабевает интерес к изучению физических свойств редкоземельных (РЗ — RE) боратов со структурой хантита $RM_3(BO_3)_4$ (R = Y, La–Lu; M = Fe, Cr, Al, Ga), кристаллизующихся в нецентросимметричных пространственных группах $R32$ или $P3_121$. Этот интерес обусловлен не только их нелинейно-оптическими [1–3] и мультиферроичными [4–6] свойствами, но и богатым спектром магнитных структур, который демонстрирует этот класс соединений для M = Fe, Cr. В зависимости от иона R^{3+} кристаллы могут проявлять свойства простых антиферромагнетиков с осью антиферромагнетизма, ориентированной либо вдоль тригональной оси кристалла (ЛО–EA — легкая ось анизотропии для R = Tb, Dy, Pr [7–9]), либо перпендикулярной ей в базисной плоскости (ЛП–EP — легкая плоскость анизотропии для R = Sm, Er, Eu [6,9]). Для некоторых РЗ ионов результаты упругого рассеяния нейтронов и магнитная резонансная рентгеновская спектроскопия показывают слабую неколлинеарность (R = Er [9] и Ho [10]) или несоизмеримый характер магнитной структуры (R = Nd [11] и Gd выше 10 K [12]).

Такой широкий спектр магнитных структур обусловлен сосуществованием в кристалле двух магнитных подсистем. Исследования антиферромагнитного резонанса (АФМР) и упругого рассеяния нейтронов кристалла $YFe_3(BO_3)_4$, содержащего только подсистему ионов железа [10,13], показали, что магнитная подсистема ионов Fe^{3+} характеризуется ЛП анизотропии и при температуре Нееля T_N = 38 K магнитные моменты ионов антиферромагнитно упорядочиваются в базисной плоскости. Подсистема РЗ ионов, собственное обменное взаимодействие которой мало, антиферромагнитно упорядочивается за счет 3d-4f обменного взаимодействия со стороны подсистемы железа. Вследствие этого взаимодействия РЗ подсистема вносит свой вклад в суммарную анизотропию кристалла. В зависимости от знака и величины константы магнитной анизотропии РЗ иона этот вклад либо усиливает ЛП анизотропию подсистемы железа, либо конкурирует с ним, обеспечивая широкий спектр возможных магнитных структур.

Наиболее интересной и перспективной для исследования ориентационных магнитных переходов в этих кристаллах представляется ситуация, когда конкурирующие вклады R^{3+}- и Fe^{3+}-подсистем в магнитную анизотропию кристалла близки по абсолютной величине. В этом случае различие в температурных зависимостях вкладов подсистем может приводить к взаимной компенсации вкладов при определенной температуре и смене знака суммарной магнитной анизотропии, приводящей к спонтанному ориентационному переходу ЛО–ЛП. Кроме того, слабая зависимость магнитной анизотропии РЗ иона от магнитного поля на фоне почти скомпенсированной суммарной анизотропии может приводить к ориентационному переходу не только по температуре, но и при изменении магнитного поля. Именно такая ситуация с конкуренцией вкладов РЗ ионов и подсистемы Fe^{3+} обнаружена в РЗ ферроборатах гадолиния [13,14] и гольмия [10,15]. В диамагнитно разбавленных кристаллах $Pr_{1-x}Y_xFe_3(BO_3)_4$ при промежуточных концентрациях иттрия также обнаружена аналогичная взаимная компенсация магнитоанизотропных вкладов и индуцированный магнитным полем ориентационный переход между ЛО и ЛП состояниями [16].

Метод АФМР с его высокой чувствительностью к магнитной структуре кристалла является уникальным инструментом для изучения магнитных структур и фазовых переходов между различными состояниями. Этот метод впервые для кристаллов группы РЗ ферроборатов был использован для изучения магнитной структуры и фазовой диаграммы гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ [13,14]. В этих работах на основе анализа частотно-полевых зависимостей АФМР было показано, что ниже температуры Нееля $T_N = 38$ K в кристалле устанавливается ЛП антиферромагнитное упорядочение с магнитными моментами ионов Fe^{3+} и Gd^{3+}, лежащими в базисной плоскости кристалла. Дальнейшее охлаждение сопровождается спонтанным ориентационным переходом от ЛП к ЛО антиферромагнитной структуре при температуре $T_C \approx 8.5$ K. Было показано, что этот переход вызван изменением знака суммарной магнитной анизотропии, и из сравнения с резонансными свойствами иттриевого ферробората была вычислена температурная зависимость вклада подсистемы ионов гадолиния в магнитную анизотропию кристалла.

Монокристаллы $GdFe_3(BO_3)_4$, на которых выполнены резонансные исследования в работах [13,14], были выращены раствор-расплавным методом с использованием растворителя $Bi_2Mo_3O_{12}$-B_2O_3 [17]. В недавней работе [18] выполнен сравнительный анализ магнитных свойств и фазовых диаграмм „магнитное поле–температура“ для кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных из трех разных растворителей и было установлено, что химически наиболее чистыми являются монокристаллы, полученные из растворителя на основе вольфрамата лития Li_2WO_4-B_2O_3. Эти кристаллы демонстрируют наиболее высокие значения температуры спонтанного ориентационного перехода $T_C \approx 10.5$ K. Наиболее сильные отличия магнитных фазовых диаграмм для магнитных полей $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ обнаружены как раз в кристаллах, выращенных на основе тримолибдат-висмутового растворителя. Авторы связывают эти изменения с неконтролируемыми примесями Bi^{3+}, замещающими до ~ 6 at.% ионов гадолиния.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование АФМР, магнитной анизотропии и фазовых диаграмм в кристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных из растворителей на основе вольфрамата лития Li_2WO_4-B_2O_3 и тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$. Из резонансных данных вычислены температурные зависимости эффективных полей магнитной анизотропии и магнитоанизотропных вкладов подсистем железа и гадолиния. Сделан вывод о том, что примесь ионов Bi^{3+} не только подавляет вклад подсистемы гадолиния, которую эти ионы частично замещают, но также вызывает уменьшение вклада подсистемы железа.

2. Образцы и методика эксперимента

Резонансные эксперименты выполнены на монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных на затравку раствор-расплавным методом из растворителей на основе вольфрамата лития Li_2WO_4 и тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$, технология выращивания монокристаллов описана в работе [18]. При синтезе использованы реактивы квалификации: Fe_2O_3 и B_2O_3 — ОСЧ (содержание чистого соединения 99.3 %), Gd_2O_3 — ГдО-Г (содержание примеси других РЗ окислов не превышает 0.01 %), растворители Li_2WO_4 — Ч (97.1 %) и $Bi_2Mo_3O_{12}$ — Ч (97.1 %). Во всех случаях количество критических для стехиометрии примесей в реактивах составляют доли процента и не могут повлиять на стехиометрию выращенных кристаллов. Для контроля реального элементного состава монокристаллических образцов исследовался локальный элементный состав с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) Oxford Inca PentaFetx3. Так как кристаллы являются диэлектриками, то для возможности проведения исследований на поверхности образцов в высоком вакууме был напылён слой алюминия толщиной 20 nm. Эти исследования показали, что в кристаллах, синтезированных из вольфрамата лития, отсутствуют примеси посторонних элементов и подтвердили высокую стехиометричность химического состава монокристаллов, отклонения от идеальной стехиометрии находятся в пределах погрешности метода. Для кристалла, синтезированного из тримолибдата висмута, EDS-анализ подтвердил, что единственной посторонней примесью в этом кристалле является висмут. Элементный состав этого монокристаллического образца будет обсуждаться в разд. 4.

Объемные прозрачные кристаллы зеленого цвета имели форму гексагональной призмы с хорошо развитыми

гранями. У некоторых кристаллов вершина призмы имела грань в форме правильного треугольника, плоскость которой совпадает с базисной. Ориентирование кристаллов осуществлялось в соответствии с их габитусом.

Для резонансных исследований кристаллов, выращенных из растворителя на основе Li_2WO_4, отобраны два наиболее качественных монокристалла с максимальными размерами ~ 1 и 2 mm с правильным габитусом и не имеющие посторонних включений. Резонансные свойства обоих кристаллов полностью совпали, поэтому основные измерения сделаны на самом маленьком образце массой 2.0 mg, имеющем гладкую одиночную резонансную линию во всем исследованном диапазоне частот. Ширина резонансной линии не превышала 300 Oe в диапазоне частот 26 GHz, такая узкая линия АФМР подтверждает высокое качество кристалла. Резонансные линии для второго образца массой около 5 mg на низких частотах имели ширины такого же порядка, что и у маленького образца. Однако на частотах выше ~ 45 GHz в резонансном спектре появлялись дополнительные пики и уширение основной линии, обусловленные неоднородностью СВЧ-поля в кристалле большого размера. Этот образец использовался в измерениях, требующих более высокой чувствительности.

Для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$, синтезированного из растворителя на основе тримолибдата висмута, частично были использованы резонансные данные, опубликованные ранее в [14]. Для получения дополнительных данных использован тот же монокристалл, что исследовался ранее в [13,14].

Исследования антиферромагнитного резонанса (АФМР) были выполнены с помощью оригинального спектрометра магнитного резонанса, работающего в широком интервале частот (25–140 GHz) и импульсного магнитного поля до 90 kOe [19]. Для контроля магнитных фазовых диаграмм измерялись магнитные статические свойства с использованием PPMS-9 Physical Property Measurement System, позволяющего проводить измерения в интервале температур 2–300 K и в магнитном поле до 90 kOe.

3. Экспериментальные результаты

Для определенности будем использовать обозначение $GdFe_3(BO_3)_4$ для монокристаллов, синтезированных на основе вольфрамата лития, считая их номинально чистыми. Кристаллы, выращенные с использованием тримолибдата висмута и содержащие примеси Bi, будем обозначать как $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi.

Представленные здесь основные частотно-полевые и температурные зависимости АФМР для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ взяты из нашей работы [20]. Для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi использовались как резонансные данные, опубликованные ранее в [13,14], так и данные, полученные в ходе выполнения этой работы.

Прежде всего, следует отметить, что принципиальных различий в резонансных свойствах монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных с использованием двух разных растворителей, не обнаружено. Все различия носят количественный характер, что вполне ожидаемо.

3.1. Магнитное поле H ∥ C

На рис. 1 приведены частотно-полевые зависимости АФМР для обоих кристаллов, измеренные при температуре $T = 4.2$ K в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$. На этой зависимости можно четко выделить две области. В области малых магнитных полей для каждого из кристаллов наблюдаются две ветви колебаний (*1* и *1′*), частоты которых линейно зависят от поля, а ширины линий для обоих образцов не превышают 300 Oe в диапазоне частот 26 GHz. Границы этих областей по полю на рис. 1 обозначены узкими полосами розового и голубого цветов для кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi, соответственно. Сравнение резонансных свойств кристаллов показывает, что более чистые кристаллы $GdFe_3(BO_3)_4$ имеют более высокие значения щели в спектре, а также более высокие граничные значения поля, в которых исчезает резонансное поглощение для ветви *1*.

Очевидно, что наблюдаемый в этой области вид частотно-полевых зависимостей АФМР для ветвей *1* и *1′* характерен для ЛО антиферромагнитного состояния [21] в полях, меньших полей опрокидывания:

$$\frac{\upsilon_{1,2}}{\gamma_{\parallel}} = [(2H_E + H_A)H_A]^{1/2} \pm H, \qquad (1)$$

где $\upsilon_{\parallel c}^{EA} = \gamma_{\parallel} H_{\triangle} = [(2H_E + H_A)H_A]^{1/2}$ — щель в спектре.

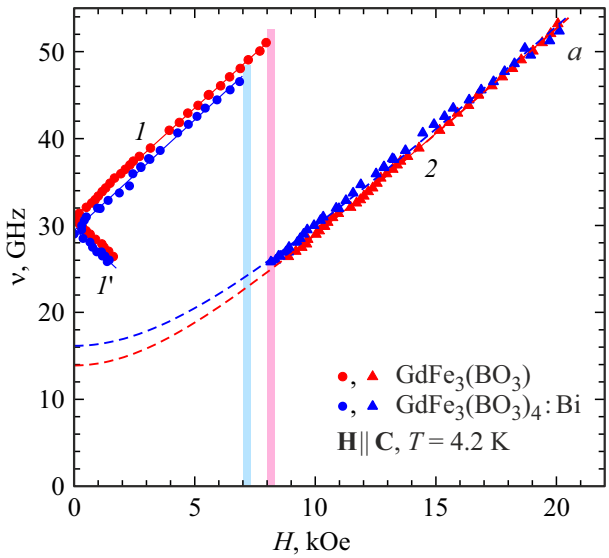

Рис. 1. Частотно-полевые зависимости АФМР в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ (взяты из [20]) и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi (взяты из [14]) при $T = 4.2$ K, в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$.

Резонансные параметры для обоих кристаллов при $T = 4.2$ K имеют следующие значения:

$$\upsilon_{\|c}^{EA} = (31.0 \pm 0,1)\,\text{GHz и } \gamma_{\|} = (2.60 \pm 0.05)\,\text{GHz/kOe}$$

для $GdFe_3(BO_3)_4$.

$$\upsilon_{\|c}^{EA} = (29.4 \pm 0,2)\,\text{GHz и } \gamma_{\|} = (2.55 \pm 0.05)\,\text{GHz/kOe}$$

для $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi.

Рассмотрим более детально высокочастотную область ветви колебаний *1* в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$. На рис. 2 показана трансформация резонансного спектра с приближением к границе области ЛО состояния. На частотах 48.05 и 49.05 GHz резонансные поля еще достаточно далеки от границы существования ЛО состояния, показанной вертикальной пунктирной линией. На этих частотах, а также на пограничной частоте 50.07 GHz, резонансные линии прописываются полностью. На частоте 51.03 GHz часть резонансной линии исчезает в области индуцированного полем спин-переориентационного перехода. При дальнейшем увеличении частоты резонансное поглощение для этой ветви исчезает вовсе. На частоте 52.08 GHz наблюдается только нерезонансный отклик — небольшая аномалия, обусловленная реакцией отраженного СВЧ сигнала на изменение магнитной структуры кристалла. На некоторых других частотах похожие слабые аномалии, помеченные звездочкой, также заметны на фоне интенсивной основной резонансной линии.

В области полей выше границы в обоих кристаллах наблюдается резонансная ветвь *2*, вид которой характерен для ЛП антиферромагнитного состояния, которое при $T = 4.2$ K индуцировано магнитным полем. Частотно-полевая зависимость АФМР для этой ветви имеет вид [21]:

$$\left(\frac{\upsilon_{\|1}}{\gamma_{\|}}\right)^2 = 2H_E\,|H_A| + H^2, \qquad (2)$$

$$\upsilon_{\|2=0}$$

Здесь $H_A < 0$ — поле анизотропии в индуцированном ЛП состоянии. Пунктирные линии на рис. 1 для ветви колебаний *2* соответствуют этому уравнению с величинами энергетической щели $\upsilon_{\|c}^{EP} = \gamma_{\|}\sqrt{2H_E|H_A|} = (13.9 \pm 0.4)$ GHz для $GdFe_3(BO_3)_4$ и $\upsilon_{\|c}^{EP} = (16.5 \pm 0.5)$GHz для $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi. Вторая ветвь АФМР $\nu_{\|2}$ в этом состоянии является голдстоуновской.

В работах [13,14] было показано, что в кристалле ферробората гадолиния спонтанный ориентационных переход ЛО–ЛП обусловлен различием температурных зависимостей для конкурирующих магнитоанизотропных вкладов подсистем гадолиния и железа. Поэтому изучение температурных зависимостей резонансных параметров этого кристалла играют важную роль, поскольку на фоне почти скомпенсированной эффективной магнитной анизотропии кристалла неконтролируемые примеси

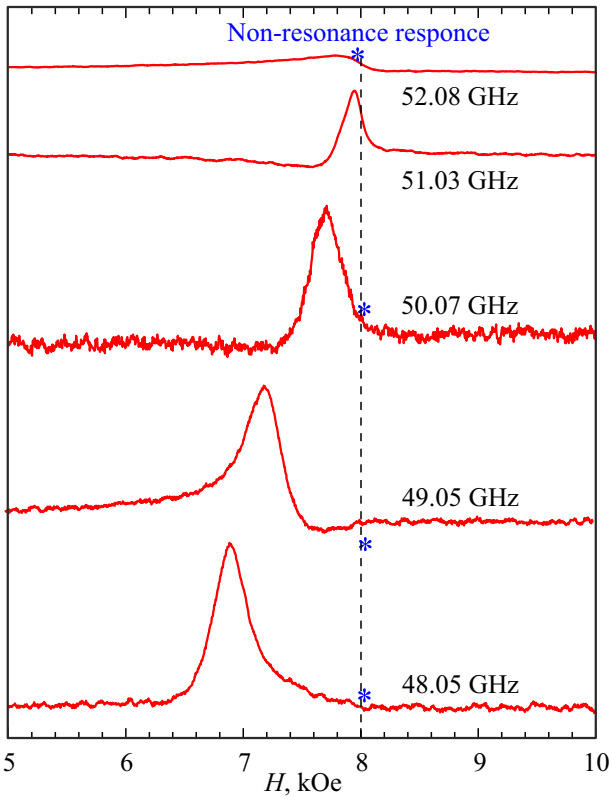

Рис. 2. Спектры АФМР в ЛО фазе в $GdFe_3(BO_3)_4$ на разных частотах. $T = 4.2$ K, **H** ∥ **C**.

могут оказывать заметное влияние на его фазовую диаграмму.

Температурные зависимости резонансных полей АФМР в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi, измеренные на разных частотах, показаны на рис. 3. На этой зависимости также можно выделить резонансные данные, относящиеся к ЛО (линии *1* и *1′*) и ЛП (линии *2*) состояниям. В ЛО состоянии при измерении на всех частотах выше щели $\nu_{\|c}$ резонансное поле увеличивается с ростом температуры, это объясняется уменьшением щели, обусловленным уменьшением эффективного поля анизотропии кристалла. Соответствующая температурная зависимость щели $H\Delta$, вычисленная из этих данных для ЛО состояния, приведена на рис. 4. Более сложная зависимость для резонансного поля при измерении на частоте 27.38 GHz для $GdFe_3(BO_3)_4$, меньшей значения $\nu_{\|c}$ для $T = 4.2$ K, обусловлена тем, что с ростом температуры и уменьшением щели происходит переход с линии *1′* (рис. 1) на частотно-полевую зависимость 1. Отметим, что для любой частоты максимально наблюдаемые в ЛО состоянии значения резонансного поля фактически представляют собой критические поля перехода между ЛО и ЛП состояниями.

Температурные зависимости резонансных полей в ЛП состоянии при нагревании сначала уменьшаются с минимумом в области 20–25 K, затем увеличивают-

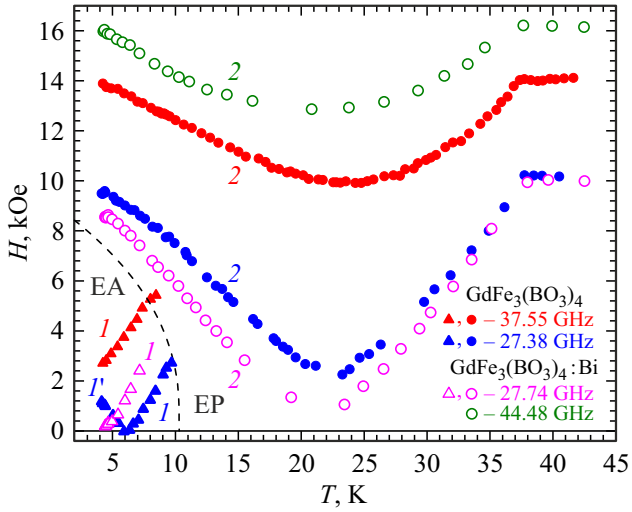

Рис. 3. Температурные зависимости резонансных полей АФМР в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ (темные символы) и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi (светлые символы) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$. Цифры у зависимостей соответствуют обозначениям ветвей колебаний на рис. 1. Штриховая линия показывает фазовую границу ЛО (EA)–ЛП (EP), взятую из работы [18].

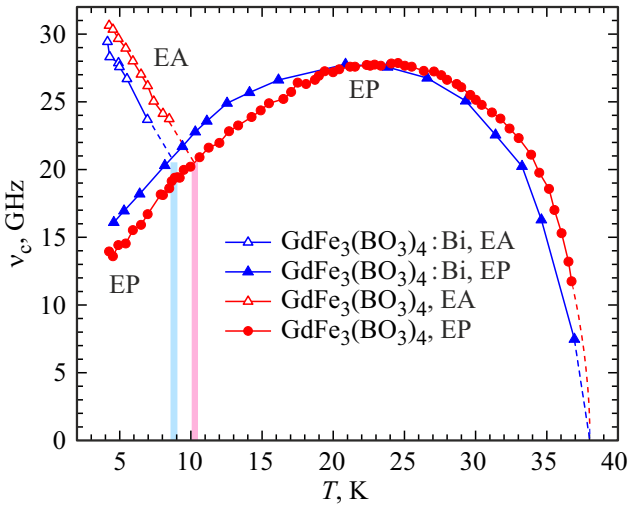

Рис. 4. Температурные зависимости энергетических щелей в спектре для ЛО (EA) и ЛП (EP) состояний, измеренные в $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi и $GdFe_3(BO_3)_4$ на частотах 27.74 GHz и 37.55 GHz, соответственно.

ся до значений резонансного поля в парамагнитном состоянии с приближением к температуре $T_N = 38$ K. Соответствующие немонотонные зависимости энергетических щелей для этого состояния также приведены на рис. 4 для обоих кристаллов. Температурные области спонтанной переориентации ЛО–ЛП на этом рисунке обозначены полосами голубого и розового цвета для $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi и $GdFe_3(BO_3)_4$, соответственно. При температурах ниже областей переориентации в обоих кристаллах ЛП состояние индуцировано магнитным полем.

3.2. Магнитное поле $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$

Вывод о формировании ЛО состояния в области низких температур и малых магнитных полей подтверждается также и резонансными свойствами в поле, ориентированном в базисной плоскости кристалла. Частотно-полевые зависимости АФМР в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi для этой ориентации поля показаны на рис. 5.

Если эффективная анизотропия достаточно слабая, $H_A = H_E$, что хорошо выполняется в гадолиниевом ферроборате, то частотно-полевые зависимости имеют вид [21]:

$$\left(\frac{\nu_{\perp 1}}{\gamma_\perp}\right)^2 = (2H_E + H_A)H_A + \frac{2H_E - H_A}{2H_E + H_A} H^2$$

$$\approx (2H_E + H_A)H_A + H^2,$$

$$\left(\frac{\nu_{\perp 2}}{\gamma_\perp}\right)^2 = (2H_E + H_A)H_A - \frac{H_A}{2H_E + H_A} H^2. \qquad (3)$$

Колебания обеих ветвей (3) характеризуются одинаковым значением энергетической щели и при $H = 0$ вырождены.

Кривые *1* для обоих кристаллов хорошо описываются первым уравнением с параметрами:

$$\gamma_\perp = (2.65 \pm 0.02)\,\text{GHz/kOe и } \nu_{\perp c} = (31.0 \pm 0.1)\,\text{GHz}$$

для $GdFe_3(BO_3)_4$ и

$$\gamma_\perp = (2.66 \pm 0.02)\,\text{GHz/kOe и } \gamma_\perp = (29.0 \pm 0.2)\,\text{GHz}$$

для $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi.

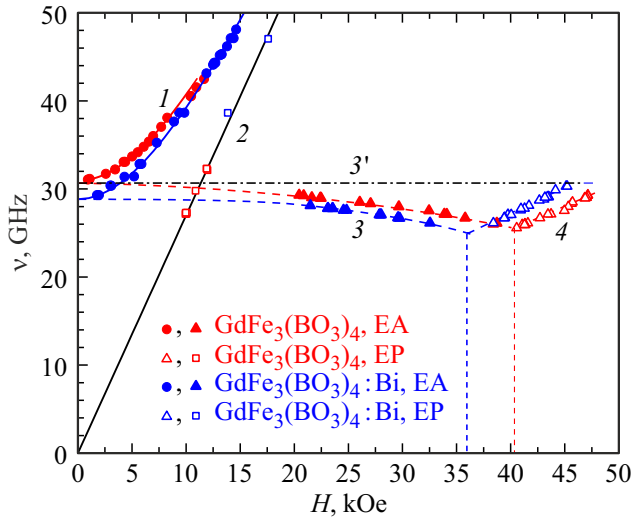

Рис. 5. Частотно-полевые зависимости АФМР в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ (взяты из [20]) и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi (взяты из [14]) в магнитном поле $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$, $T = 4.2$ K для кривых *1, 3* и *4*. Точки на кривой *2* получены при температурах $T > T_{SR}$.

В обоих кристаллах значения $\nu_{\perp c}$ совпадают с соответствующими значениями $\nu_{\parallel c}$ для ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$.

В ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ также наблюдается как спонтанный ориентационный переход ЛО–ЛП по температуре, так и индуцированный магнитным полем [14,18]. В ЛП состоянии частотно-полевые зависимости АФМР в пренебрежении слабой (по данным АФМР) магнитной анизотропией в базисной плоскости имеют вид [21]:

$$\frac{\nu_{\perp 1}}{\gamma_\perp} = H\sqrt{1 + \frac{|H_A|}{2H_E}} \approx H$$

$$\left(\frac{\nu_{\perp 2}}{\gamma_\perp}\right)^2 = 2H_E|H_A| - \frac{|H_A|}{2H_g}H^2. \qquad (4)$$

При $T = 4.2\,\mathrm{K}$ колебания ветви $\nu_{\perp 1}$ не наблюдаются, поскольку в исследованном в эксперименте диапазоне частот резонансные значения полей меньше критических, необходимых для перехода в индуцированное ЛП состояние. На рис. 5 представлены экспериментальные точки для этой ветви *2*, измеренные для обоих кристаллов при температурах выше температуры спонтанного перехода ЛО–ЛП.

Рассмотрим резонансные свойства кристаллов в ЛО и ЛП состояниях, которые описываются вторыми ветвями колебаний $\nu_{\perp 2}$ в уравнениях (3) и (4) и занимают интервал частот ниже энергетической щели. Отметим, что при условии $H_A = H_E$ функциональные зависимости частот колебаний $\nu_{\perp 2}$ от приложенного магнитного поля в обоих состояниях полностью совпадают. При этом же условиив обоих состояниях резонансные частоты $\nu_\perp$ в области малых полей очень слабо зависят от приложенного поля, крутизна этой зависимости определяется отношением $H_A/2H_E$ для ЛО или $|H_A|/2H_E$ для ЛП состояний. По оценкам для гадолиниевого ферробората это отношение не превышает $\sim 10^{-4}$. В обычных антиферромагнетиках заметное смягчение частоты $\nu_{\perp 2}$ появляется только с приближением к полю $H \approx 2H_E$, и в масштабе рис. 5 теоретическая частотно-полевая зависимость для ветви $\nu_{\perp 2}$ показана горизонтальной штрих-пунктирной линией *3′*. Из-за слабой полевой зависимости резонансное поглощение для этих ветвей обычно не обнаруживается в малых магнитных полях при использовании развертки по полю. Однако в эксперименте наблюдается довольно сильная зависимость резонансных частот 3 и 4 от приложенного магнитного поля. Впервые этот результат был обнаружен в работе [14] при исследовании АФМР в кристаллах гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi. Такая сильная зависимость объяснялась тем, что эффективная магнитная анизотропия, а, следовательно, и энергетическая щель зависят от приложенного магнитного поля.

Отметим, что частотно-полевая зависимость в этой области спектра имеет характерный вид: с увеличением поля резонансная частота сначала почти линейно уменьшается, затем, начиная с некоторого критического

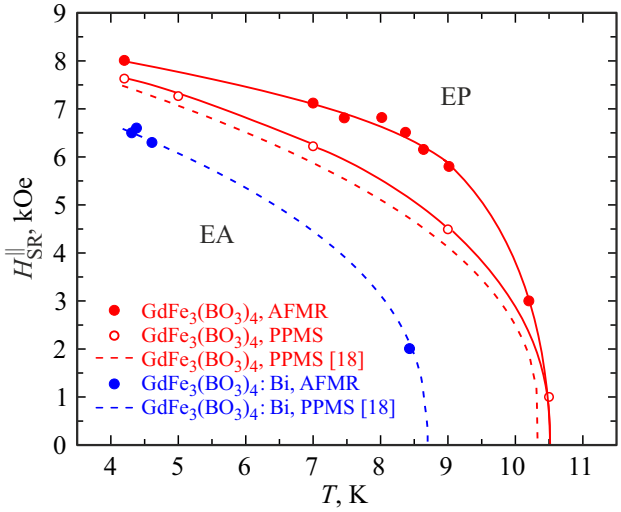

Рис. 6. Температурная зависимость критических полей ориентационного перехода ЛО (EA)–ЛП (EP) в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$. Штриховые линии данные [18] (см. пояснения в тексте).

поля H_c, наблюдается почти линейный ее рост. Очевидно, что излом этой зависимости происходит из-за ориентационного перехода ЛО–ЛП, критические поля при $T = 4.2\,\mathrm{K}$ составляют $\sim 40.5\,\mathrm{kOe}$ и $\sim 36\,\mathrm{kOe}$, соответственно, для $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$: Bi. Таким образом, ветвь колебаний *3* на рис. 5 соответствует колебаниям $\nu_{\perp 2}$ в ЛО состоянии и описывается вторым уравнением в (3), а ветвь колебаний *4* описывается вторым уравнением для $\nu_{\perp 2}$ в (4) и соответствует колебаниям в ЛП состоянии.

При измерении температурных зависимостей резонансных полей при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ отмечалось, что для любой частоты максимально наблюдаемые в ЛО состоянии значения резонансного поля фактически представляют собой критические поля перехода между ЛО и ЛП состояниями. На рис. 6 приведены температурные зависимости критических полей для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$, полученные из спектров АФМР и магнитных измерений на PPMS на одном и том же образце (массой 2 mg) при ориентации магнитного поля вдоль тригональной оси кристалла. Данные магнитных измерений близки к зависимости, приведенной в работе [18] и показанной на рисунке штриховой линией, которая представляет собой аппроксимацию зависимости для экспериментальных точек степенным законом.

В то же время резонансные измерения хотя и показывают похожую зависимость, однако дают значения критических полей, заметно выше полученных из магнитных измерений. Кроме традиционных для использования разных экспериментальных методик причин такого различия (разные образцы, разные способы определения момента перехода, неизбежные ошибки измерения и т. д.), по-видимому, существенный вклад вносит импульсный характер магнитного поля. Эта переориен-

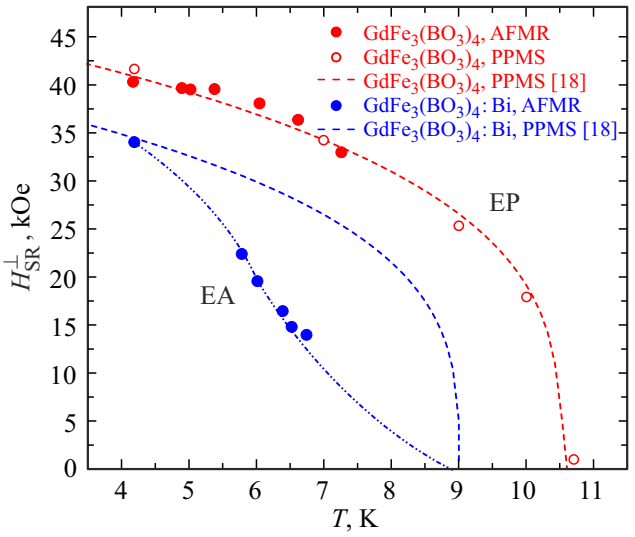

Рис. 7. Температурная зависимость критических полей ориентационного перехода ЛО (EA)–ЛП (EP) в монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$. Штрих-пунктирная линия проведена „на глаз“.

тация является переходом первого рода, при котором в критической области температур формируется промежуточное состояние, в котором сосуществуют ЛО и ЛП фазы. Динамика такого перехода зависит от скорости изменения магнитного поля, которая при использовании импульса поля длительностью ~ 12 ms составляет около $5 \cdot 10^6$ Oe/s, что на несколько порядков выше, чем в магнитных измерениях.

На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi. Экспериментальные значения критических полей, полученных из спектров АФМР [14], совпадают со штриховой кривой, аппроксимирующей степенным законом экспериментальную зависимость, измеренную на PPMS [18].

Фазовые диаграммы кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi для случая намагничивания в базисной плоскости показаны на рис. 7. Критические поля перехода ЛО–ЛП в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ близки к измеренным в [18], хотя и в этом случае в области промежуточных температур резонансные измерения показывают несколько более высокие значения критических полей, чем при магнитных измерениях. Здесь же показаны температурные зависимости критических полей для кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, взятые из работы [18] (штриховая кривая), а также данные АФМР [14]. Резонансные данные хорошо согласуются с результатами магнитных измерений при $T = 4.2$ K и в области спонтанного перехода, но при промежуточных температурах температурные зависимости заметно различаются. Хотя следует сказать, что сравнение проводится с аппроксимацией экспериментальной зависимости, при этом экспериментальные точки приведены в работе [18] только для температур 4.2 K и в непосредственной близости к температуре спонтанного ориентационного перехода, а в промежуточной области температур точки отсутствуют. Поэтому вопрос о сравнении фазовых границ в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, полученных резонансным [13,14] и магнитостатическим [18] методами, остается открытым.

4. Обсуждение

При анализе влияния примеси ионов Bi^{3+} на магнитную анизотропию $GdFe_3(BO_3)_4$ разумно предположить, что эффективное поле анизотропии кристаллов обусловлено вкладами двух магнитных подсистем ионов Fe^{3+} и Bi^{3+}. В работе [18] сделано предположение, что эффект примесных ионов Bi^{3+} сводится только к частичному замещению в подсистеме ионов гадолиния и не затрагивает магнитные свойства подсистемы ионов железа. Такой подход позволяет вычислить вклад ионов Gd^{3+} в магнитную анизотропию, используя данные для эффективной анизотропии кристалла, вычисленную из энергетической щели АФМР, и данные для магнитной анизотропии подсистемы железа, полученные из АФМР в кристалле $YFe_3(BO_3)_4$ [13], содержащем только магнитные ионы Fe^{3+}. При этом важно, что использованный в этой работе монокристалл $YFe_3(BO_3)_4$ был выращен по той же технологии, что и $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, следовательно, и в этом кристалле примесные ионы Bi^{3+} частично замещали ионы Y^{3+} в соответствующих позициях.

На рис. 8, *a* приведены температурные зависимости эффективных полей анизотропии H_A для кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ и $H_{A\,\mathrm{Bi}}$ для $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi. Эффективные значения полей анизотропии кристаллов вычислялись из температурных зависимостей энергетических щелей (рис. 4) по формулам (1) и (2) с использованием обменного поля для подсистемы железа $H_E = 700$ kOe при $T = 4.2$ K [13]. Как обычно, зависимость обменного поля от температуры описывалась функцией Бриллюэна $B_{5/2}$. Отметим, что в нашей работе [13] была приведена такая температурная зависимость для поля $H_{A\,\mathrm{Bi}}$ в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, которая представляла собой непрерывную функцию при переходе через температуру ориентационного перехода. Однако тщательные измерения для кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ и анализ резонансных данных для $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi показали, что в обоих кристаллах эффективное поле анизотропии при ориентационном переходе меняется скачком, как показано на рис. 8, *a*. Причины такого скачкообразного поведения поля анизотропии будут обсуждаться в отдельной статье.

Исходя из независимости вклада подсистемы железа от примеси висмута и температурных зависимостей эффективных полей анизотропии кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$:Bi, мы вычислили температурные зависимости вклада магнитоанизотропного вклада подсистемы гадолиния, результаты показаны на рис. 8, *b*. В этих вычислениях учитывалось, что поле анизотропии подсистемы железа $H_A^{\mathrm{Fe}} = -1.44$ kOe при $T = 4.2$ K, а

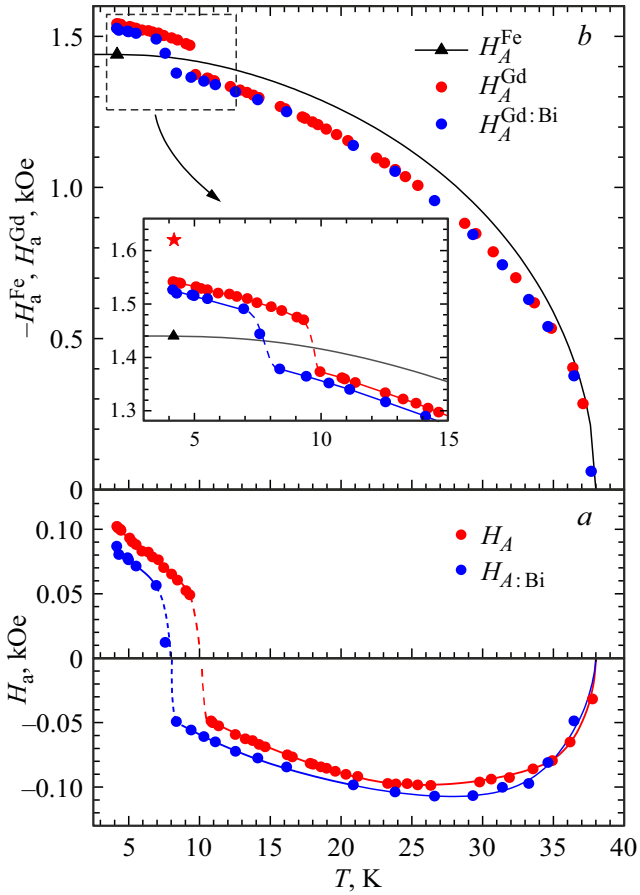

Рис. 8. Температурные зависимости: a — эффективных полей магнитной анизотропии H_A и b — магнитоанизотропных вкладов подсистем железа — H_A^{Fe} и гадолиния H_A^{Gd} для $GdFe_3(BO_3)_4$ (красные) и $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ (синие).

его температурная зависимость хорошо описывается функцией Бриллюэна $B_{5/2}$ [13].

В таблице приведены значения эффективных полей магнитной анизотропии H_A в кристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$, а также эффективные поля анизотропных вкладов подсистем железа и гадолиния и, при температуре $T = 4.2$ K. Сравнение данных показывает, что частичное замещение ионами висмута в подсистеме гадолиния кристалла $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ привело к уменьшению эффективного поля анизотропии кристалла H_a всего на ~ 15 Oe. Если при этом анизотропные свойства подсистемы железа считаются неизменными, то такое изменение эффективной анизотропии кристалла следует приписать уменьшению вклада подсистемы гадолиния.

Эффективные поля анизотропии H_A кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ и эффективные поля анизотропии и для вкладов подсистем железа и гадолиния при температуре $T = 4.2$ K

Кристаллы	H_A, kOe	H_a^{Fe}	H_a^{Gd}, koe
$GdFe_3(BO_3)_4$	0.102	$-1.44(?)/-1.52^*$	$1.54/1.62^*$
$GdFe_3(BO_3)_4:Bi$, [13]	0.087	-1.44	1.52

Следовательно, в рамках такой модели уменьшение анизотропного вклада подси-стемы гадолиния в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ в результате замещения примесями не превышает 1 %. В то же время по данным работы [18] в этих кристаллах до 6 ат.% ионов Gd^{3+} замещено висмутом, следовательно, ожидаемое уменьшение анизотропного вклада подсистемы гадолиния в несколько раз превышает приведенную выше оценку. Таким образом, обнаружено, что примеси ионов Bi^{3+} приводят к такому изменению эффективного поля анизотропии ферробората гадолиния, которое в несколько раз слабее предполагаемого изменения анизотропного вклада подсистемы гадолиния. Наиболее вероятны две причины такого несоответствия: либо реальное содержание примеси висмута в кристалле действительно не превышает 1 ат.%, либо эта примесь влияет также и на анизотропный вклад подсистемы железа.

Содержание примеси ионов Bi^{3+} в монокристалле $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$, на котором проводились измерения АФМР [13], было определено с помощью метода EDS. Съемка спектров проводилась на двух соседних гранях образца, в общей сложности было получено около 40 спектров. На основании полученных усреднённых данных была рассчитана атомная пропорция содержания элементов в образце $Gd_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$. Однако, есть основания полагать, что определенное методом EDS содержание висмута оказалось несколько ниже реального из-за частичной потери сигнала вследствие неровности поверхности образца (рис. 9). Скорее всего, реальное содержание примеси ионов Bi^{3+} по отношению к атомам гадолиния близко к оценке в 6 at.%, сделанной на основании магнитных измерений на монокристаллах из этого же синтеза [18].

Приведенный выше анализ позволяет сделать следующие выводы. Для $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ приведенную температурную зависимость магнитоанизотропного вклада

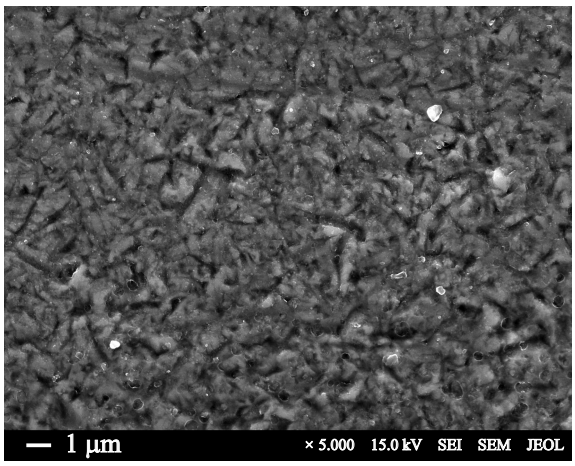

Рис. 9. SEM изображение поверхности образца $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$.

гадолиния можно признать актуальной, потому что все исходные измерения сделаны на кристаллах, выращенных по одной технологии и одинакового по содержанию примесей качества. Для $GdFe_3(BO_3)_4$ приведенный вклад подсистемы гадолиния, по-видимому, следует считать заниженным. В случае содержания примеси висмута 6 % в $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$, значение анизотропного вклада гадолиния в $GdFe_3(BO_3)_4$ можно оценить как $H_A^{Gd} = 1.62$ kOe при $T = 4.2$ K. Это значение отмечено звездочкой красного цвета на вставке рис. 8, *b*.

Если бы при этом вклад подсистемы железа не зависел от примеси висмута, то из графика видно, что эффективное поле анизотропии кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ почти в 2 раза превысило бы экспериментальное значение, а спонтанный ориентационный переход, скорее всего, отсутствовал. Исходя из экспериментального значения эффективного поля анизотропии кристалла, можно также сделать оценку магнитоанизотропного вклада подсистемы железа $H_A^{Fe} = -1.52$ kOe. Оба предполагаемых значения магнитоанизотропных вкладов подсистем для кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ приведены в таблице с пометкой звездочкой.

5. Выводы

В работе проведено сравнение резонансных свойств кристаллов гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных раствор-расплавной технологией из растворителей на основе вольфрамата лития Li_2WO_4-B_2O_3 и тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$. Использование последнего растворителя приводит к частичному замещению ионов Gd^{3+} ионами Bi^{3+}. С помощью метода EDS определено содержание примеси висмута в кристалле, синтезированном с использованием тримолибдата висмута, оно оказалось близким к оценке в 6 at.% от содержания гадолиния, сделанной на основе магнитных исследований. Резонансные свойства подтверждают, что в обоих кристаллах формируются похожие магнитные фазовые диаграммы с ориентационным переходом между легкоосным и легкоплоскостным антиферромагнитным упорядочением, который реализуется либо как спонтанный переход при температуре T_{SR}, либо как переход в индуцированное магнитным полем легкоплоскостное состояние при $T < T_{SR}$. Подтверждены данные магнитных измерений о том, что примесь висмута приводит к уменьшению температуры спонтанного ориентационного перехода между состояниями с легкоосным и легкоплоскостным антиферромагнитным упорядочением, а также критических полей перехода при $T < T_{SR}$. Для обоих кристаллов построены магнитные фазовые диаграммы в полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$. Обнаружено, что в некоторых случаях значения критических полей перехода, полученные из АФМР, превышают значения, измеренные магнитным статическим методом. Предположено, что этот эффект обусловлен высокой скоростью изменения поля в спектрометре АФМР с импульсным магнитным полем, что важно при исследовании фазовых переходов первого рода.

Из измеренных температурных зависимостей энергетических щелей в спектре АФМР для обоих кристаллов вычислены температурные зависимости эффективных полей магнитной анизотропии для обоих кристаллов. Из анализа влияния примеси висмута на эффективные поля анизотропии кристаллов и магнитоанизотропные вклады магнитных подсистем сделан вывод о том, что примесь ионов Bi^{3+} не только подавляет вклад подсистемы гадолиния, которую эти ионы частично замещают, но также вызывает уменьшение вклада подсистемы железа. В результате суммарное изменение эффективного поля анизотропии кристалла оказывается достаточно слабым.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН. Авторы благодарны Центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ за предоставленную возможность исследования магнитных свойств кристаллов. SEM и EDS исследования кристалла проведены в Центре коллективного пользования Сибирского федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.R. Chinn, H.Y.-P. Hung. Opt. Commun. **15**, *3*, 345 (1975).
[2] H.Y.-P. Hong, K. Dwight. Mater. Res. Bull. **9**, *12*, 1661 (1974).
[3] P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Pipper, Y. Liu, J. Wang. Opt. Commun. **195**, *5–6*, 431 (2001).
[4] 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). [A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, E.A. Popova. JETP Lett. **81**, *6*, 272 (2005)].
[5] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Popova, Письма в ЖЭТФ **83**, *11*, 600 (2006). [A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, E.A. Popova. JETP Lett. **83**, *11*, 600 (2006)].
[6] 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). [A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov. Low Temp. Phys. **36**, *6*, 511, (2010)].
[7] C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, I. Gudim, J. Phys.: Condens. Matter **19**, *19*, 196227 (2007).

[8] I.A. Gudim, A.I. Pankrats, E.I. Dumaĭkin, G.A. Petrakovskiĭ, L.N. Bezmaternykh, R. Szymczak, M. Baran. Cryst. Rep. **53**, *7*, 1140 (2008).
[9] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskiĭ, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **22**, *20*, 206002 (2010).
[10] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskiĭ, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **20**, *36*, 365209 (2008).
[11] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. B **81**, *9*, 094429 (2010).
[12] H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Phys. Rev. B **78**, *21*, 214407 (2008).
[13] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров. ФТТ **50**, *1*, 77 (2008), [A.I. Pankrats, G.A. Petrakovskiĭ, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. Phys. Solid State **50**, *1*, 79 (2008)].
[14] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. ЖЭТФ **126**, *4*, 887 (2004), [A.I. Pankrats, G.A. Petrakovskii, L.N. Bezmaternykh, O.A. Bayukov. JETP **99**, *4*, 766 (2004)].
[15] A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, V. Temerov. J. Phys.: Condens. Matter **21**, *43*, 436001 (2009).
[16] A.I. Pankrats, S.M. Zharkov, G.M. Zeer, I.A. Gudim. J. Alloys Compd. **909**, *16*, 164821 (2022).
[17] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Crystallogr. Rep. **50**, S1, 97 (2005).
[18] Е.В. Еремин, И.А. Гудим, В.Р. Титова. ФТТ **65**, *11*, 1925 (2023), [E.V. Eremin, I.A. Gudim, V.R. Titova, Physics of the Solid State **65**, *11*, 1844 (2023)].
[19] В.И. Тугаринов, И.Я. Макиевский, А.И. Панкрац, ПТЭ, № 4, 57 (2004), [V.I. Tugarinov, I.Ya. Makievskii, A.I. Pankrats, Instrum. Exp. Tech. **47**, *4*, 472 (2004)].
[20] I.N. Khoroshiy, S.A. Skorobogatov, S.E. Nikitin, I.A. Gudim, V.R. Titova, A.I. Pankrats, arXiv:2510.27458 [cond-mat.str-el] (2025).
[21] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, Магнитные колебания и волны. Физматлит, М. (1994).

Редактор Ю.Э. Китаев