

05,04

Магнитные и магнитоэлектрические свойства скандобората $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$

© Е.В. Еремин^{1,2,3}, А.А. Дубровский¹, И.А. Гудим¹, В.Р. Титова^{1,2}, М.В. Меркулов²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: eev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2021 г.

В окончательной редакции 3 марта 2021 г.

Принята к публикации 8 марта 2021 г.

Групповым методом из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута выращены монокристаллы тригонального неодимового скандобората $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Исследованы его магнитные и магнитоэлектрические свойства в диапазоне температур 4.2–300 К и в магнитных полях до 9 Т. В магнитном отношении он является парамагнетиком, свойства которого определяются магнитными свойствами иона Nd^{3+} с учетом ванфлековской парамагнитной поправки. Величина магнитоэлектрической поляризации оказалась сравнимой с ранее исследованным разбавленным алюмоборатом неодима $\text{Nd}_{0.35}\text{Y}_{0.65}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Последнее обстоятельство открывает еще один подкласс соединений, в которых должен наблюдаться гигантский магнитоэлектрический эффект.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, рост кристаллов, мультiferроики.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51041.042

1. Введение

Тригональные редкоземельные оксибораты $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R — редкоземельный ион, $M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}$) в последнее десятилетие активно исследуются благодаря широкой возможности различных комбинаций R - и M -элементов и, соответственно, большому разнообразию физических свойств [1–8]. Оксибораты имеют ромбоэдрическую структуру типа природного минерала хантита, описываемую пространственной группой $R\bar{3}2$ или $P3_121$. Нецентросимметричная структура делает эти материалы перспективными кандидатами для оптических приложений, благодаря их хорошим люминесцентным и нелинейным оптическим свойствам. Для ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ установлена их принадлежность к новому классу мультiferроиков, в которых сосуществуют магнитные, электрические и упругие параметры порядка.

Интерес к парамагнитным алюмоборатам усилился с обнаружением в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ большого магнитоэлектрического эффекта [9], который оказался сравним по величине с наблюдаемыми эффектами в изоструктурных ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Позже был обнаружен еще больший магнитоэлектрический эффект в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10], величина которого ($\sim 5480 \mu\text{C}/\text{m}^2$) в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации в ферроборатах (в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4 \sim 500 \mu\text{C}/\text{m}^2$ [5] и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ около $300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ [3] и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4 \sim 900 \mu\text{C}/\text{m}^2$ [3]).

Увеличение магнитоэлектрического эффекта наблюдается и при замене в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ионов Fe^{3+} на ионы Ga^{3+} [11].

Принимая во внимание, что при замене в $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитной подсистемы (Fe) на немагнитную (Al, Ga) магнитоэлектрический эффект достигает гигантских значений, возникает интерес исследовать и другие подклассы оксиборатов со структурой хантита с одной магнитной подсистемой, например, редкоземельные скандобораты $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$. В качестве объекта для исследования был выбран скандоборат $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Выбор этого соединения важен еще и тем, что стабильной тригональной фазы $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ не существует, и ранее был исследован только замещенный алюмоборат $\text{Nd}_{0.35}\text{Y}_{0.65}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ [12].

В настоящей работе представлены результаты магнитных и магнитоэлектрических исследований скандобората $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

2. Подготовка образцов и методика измерений

Монокристаллы $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивались из раствора-расплава массой на основе молибдата висмута по технологии, подробно описанной в работе [13]. Раствор-расплавную систему удобно представить в квазибинарной форме $89\text{wt.}\% [\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3\text{Li}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.1\text{Nd}_2\text{O}_3] + 11\text{ wt.}\% \text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

Температура насыщения уточнялась $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью пробных кристаллов, и для данного раствора-расплава она оказалась равной 980°C . Кристаллы выращивались на затравках в режиме с понижением температуры 1°C/day . Стартовая температура была $T = T_s - 7^\circ\text{C}$. Выращенные кристаллы имели размер порядка 4–6 mm. По завершению процесса выращивания кристаллы охлаждались до комнатной температуры со скоростью не более 100°C/h .

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS QuantumDesign (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в диапазоне температур 4.2–300 K и магнитных полях до 9 T, а также на а также на вибрационном магнитометре оригинальной конструкции [14]. Для измерения магнитоэлектрической поляризации на грани исследуемого образца, приготовленного в виде плоскопараллельной пластинки (плоскости граней перпендикулярны оси второго порядка, a -оси) наносились электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем. Заряд, возникающий на образце вследствие магнитоэлектрического эффекта, измерялся электрометром Keithley 6517B. Магнитное поле прикладывалось вдоль кристаллографической оси второго порядка (a -оси) и вдоль b -оси, перпендикулярной a -оси и оси третьего порядка (c -оси).

3. Результаты и обсуждение

Как было показано ранее при высокой температуре $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет ромбоэдрическую структуру, описываемую пространственной группой $R32$. А при понижении температуры ($T_s = 504\text{ K}$) испытывает структурный переход $R32 \rightarrow P3_121$ [12].

Исследования магнитных свойств проводились в магнитных полях $B = 0.1, 1, 3, 5, 6$ и 9 T , при ориентации магнитного поля вдоль c -оси третьего порядка и вдоль a -оси второго порядка, перпендикулярной c -оси. На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности в направлении магнитного поля вдоль и перпендикулярно оси третьего порядка. Видно, что при намагничивании вдоль c -оси при низких температурах имеет место тенденция к насыщению, и как следствие к отклонению от закона Кюри (рис. 2).

Из рис. 1 видно, что для всех кривых зависимости $M(T)$, имеют похожий вид типичный для парамагнетика и различаются лишь по величине. С увеличением поля зависимости $M_{\parallel}(T)$ и $M_{\perp}(T)$ возрастают с разной скоростью, демонстрируя заметную анизотропию (рис. 3), которая увеличивается с ростом магнитного поля.

В направлениях $\mathbf{B} \parallel c$ намагниченность $M_{\parallel}(T)$ много меньше $M_{\perp}(T)$, почти линейно зависит от магнитного поля (рис. 4) и имеет форму несвойственную для классических парамагнетиков (рис. 1, a). Такой вид $M_{\parallel}(T)$ может быть следствием примешивания возбужденных состояний иона Nd^{3+} к основному. Т.е. наряду с ориен-

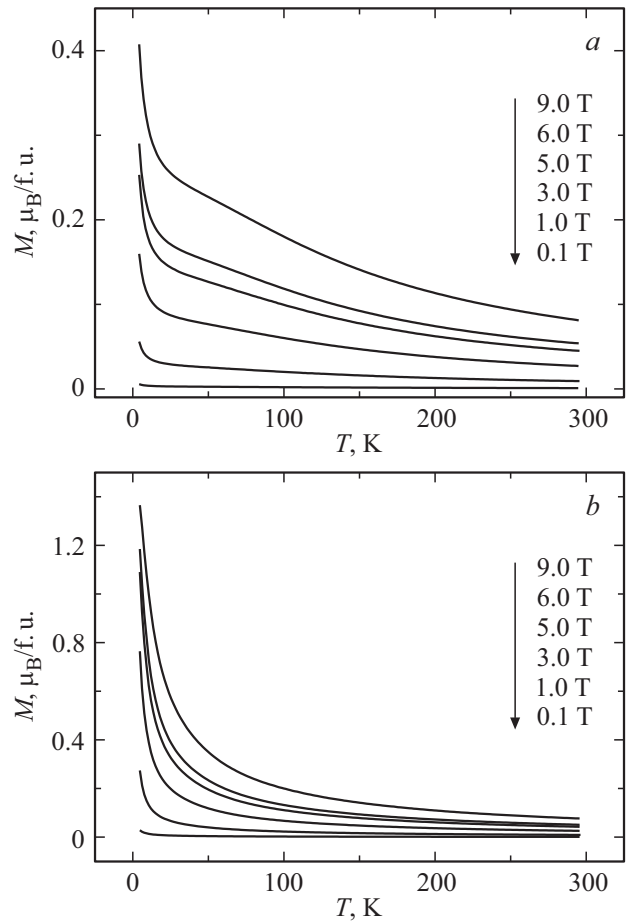


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в различных магнитных полях в геометрии $\mathbf{B} \parallel c$ (a) и $\mathbf{B} \perp c$ (b).

тационным парамагнетизмом необходимо еще учитывать поправку Ван Флека в определении магнитного момента.

Используя закон Кюри–Вейса, из высокотемпературной зависимости магнитной восприимчивости можно определить парамагнитную температуру Кюри θ и эффективный магнитный момент иона Nd^{3+} в элементарной ячейке. На рис. 2 показана такая зависимость полученная в магнитном поле $\mathbf{B} = 0.1\text{ T}$ в различной геометрии эксперимента ($\mathbf{B} \parallel c$ и $\mathbf{B} \perp c$). Эффективный магнитный момент одной структурной единицы $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ оказался равен $\mu_{\text{eff}} = 3.69\mu_B$, что близко к теоретическому значению μ_{eff} с учетом поправки парамагнетизма Ван Флека ($\mu_{\text{eff}} = 3.68\mu_B$). Тогда как теоретическое значение магнитного момента иона Nd^{3+} , определяемого как $\mu = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ (где $g = 8/11$ — g -фактор иона Nd^{3+} в свободном состоянии) равно $\mu_{\text{Nd}} = 3.62\mu_B$.

На рис. 5 изображены полевые зависимости поперечной ($\Delta P_{ab}(B_b)$) и продольной ($\Delta P_{aa}(B_a)$) магнитоэлектрической поляризации $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах. Видно, что с ростом поля наблюдается нелинейный рост кривых ΔP_{ab} и ΔP_{aa} . Такой ход кривых

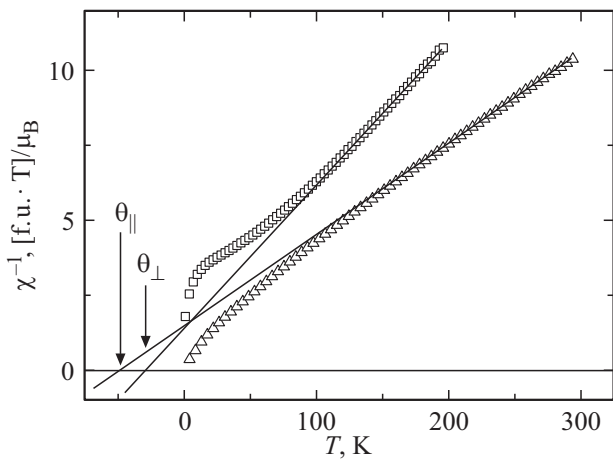


Рис. 2. Обратная зависимость магнитной восприимчивости $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры, измеренная в магнитном поле 9 Т в геометрии $\mathbf{V} \parallel c$ (треугольники) и $\mathbf{V} \perp c$ (квадраты).

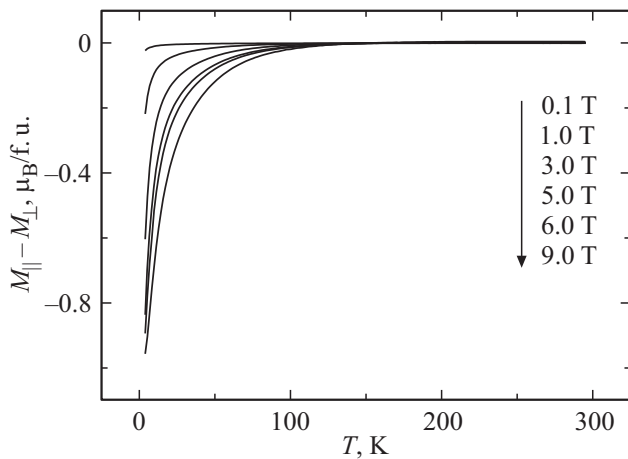


Рис. 3. Температурные зависимости $M_{\parallel} - M_{\perp}$ $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные в различных магнитных полях.

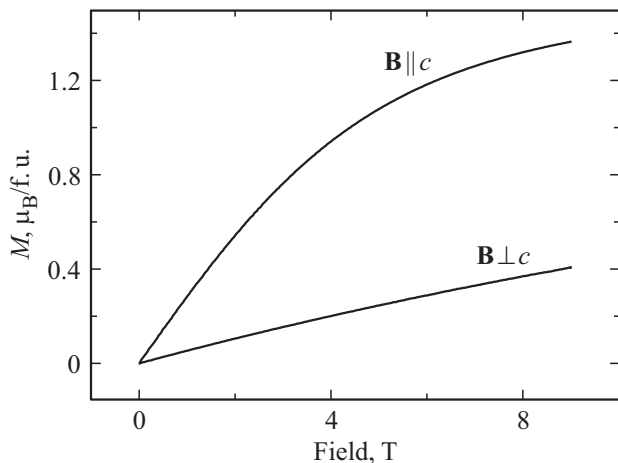


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные при $T = 4.2$ К в геометрии $\mathbf{V} \parallel c$ и $\mathbf{V} \perp c$.

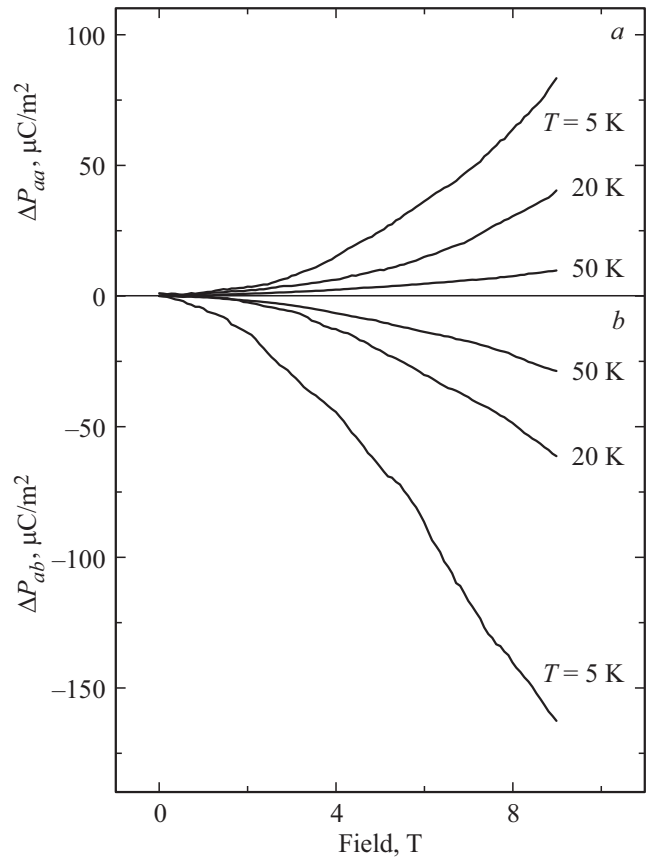


Рис. 5. Полевые зависимости продольной магнитоэлектрической поляризации ΔP_a при различных температурах: *a* — в геометрии $\mathbf{V} \parallel a$, *b* — в геометрии $\mathbf{V} \parallel b$.

магнитоэлектрической поляризации является типичным для парамагнитных хантитов [9–11].

Обнаружена существенная анизотропия магнитоэлектрической поляризации от направления магнитного поля. Из рис. 5 видно, что величина поперечной поляризации достигает значений $\Delta P_{ab}(B_b) \sim -163 \mu\text{C}/\text{m}^2$, а продольной $\Delta P_{aa}(B_a) \sim 83 \mu\text{C}/\text{m}^2$ при температуре $T = 5$ К и полях 9 Т. Эти значения больше по сравнению с ранее исследованным алюмоборатом неодима $\text{Nd}_{0.35}\text{Y}_{0.65}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\Delta P_{ab}(B_b) \sim -68 \mu\text{C}/\text{m}^2$, $\Delta P_{aa}(B_a) \sim 69 \mu\text{C}/\text{m}^2$ при $T = 5$ К и $H = 9$ Т). Однако, если учесть, что концентрация иона Nd^{3+} в алюмоборате в $1/0.35 \approx 3$ раза меньше, чем в скандоборате неодима, то можно предположить, что увеличение эффекта при замене Al (в $\text{Nd}_{0.35}\text{Y}_{0.65}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$) на Sc (в $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$) объясняется за счет увеличения концентрации магнитоактивного иона Nd^{3+} . С другой стороны, ранее было показано, что магнитоэлектрический эффект может быть выше ожидаемого за счет изменения энергетической структуры редкоземельного иона, вызванного локальными искажениями [15]. Появление локальных искажений в $\text{Nd}_{0.35}\text{Y}_{0.65}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ очевидно имеет место из-за разного ионного радиуса Al^{3+} и Y^{3+} и неравномерного распределения ионов в матрице кристалла. Таким обра-

зом, в настоящее время нельзя сказать какая матрица $RAI_3(BO_3)_4$ или $RSc_3(BO_3)_4$ даст наибольший эффект. Для этого необходимы дополнительные исследования. Однозначно можно утверждать лишь то, что ионы Sc^{3+} наряду с ионами Al^{3+} и Ga^{3+} дают гигантский магнитоэлектрический эффект в редкоземельных оксиборатах со структурой хантита $RM_3(BO_3)_4$ (R — редкоземельный ион, $M = Al, Sc, Ga$).

4. Заключение

Групповым методом из раствора-расплава на основе тримоллибдата висмута был выращен скандоборат $NdSc_3(BO_3)_4$. Впервые исследованы его магнитные и магнитоэлектрические свойства в диапазоне температур 4.2–300 К и магнитных полях до 9 Т.

В магнитном отношении $NdSc_3(BO_3)_4$ является парамагнетиком, свойства которого целиком определяются магнитным поведением тона Nd^{3+} . Определены парамагнитная температура Кюри ($\theta_{\perp} = -28$ К, $\theta_{\parallel} = 48$ К) и эффективный момент $\mu_{\text{eff}} = 3.69 \mu_B$ на формульную единицу. Показано, что μ_{eff} близко к теоретическому значению μ_{eff} с учетом вклада парамагнетизма Ван Флека ($\mu_{\text{eff}} = 3.68 \mu_B$).

Обнаружена существенная анизотропия магнитоэлектрической поляризации от направления магнитного поля $\Delta P_{ab}(B_b) \sim -163 \mu C/m^2$, а $\Delta P_{aa}(B_a) \sim 83 \mu C/m^2$ при температуре $T = 5$ К в полях 9 Т. В сравнении с ранее исследованным разбавленным алюмоборатом неодима $Nd_{0.35}Y_{0.65}Al_3(BO_3)_4$ эффект в $NdSc_3(BO_3)_4$ меньше, однако это может быть вызвано изменением энергетической структуры редкоземельного иона Nd^{3+} в $Nd_{0.35}Y_{0.65}Al_3(BO_3)_4$ вызванного локальными искажениями из-за разного ионного радиуса Al^{3+} и Y^{3+} и неравномерного распределения ионов в матрице кристалла.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: Разработка раствор-расплавных технологий выращивания новых монокристаллов скандоборатов со структурой хантита и исследование взаимодействия их магнитной и электрической подсистем (№ 18-42-240011).

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] E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, R. Klingeler. Phys. Rev. B **75**, 22, 224413 (2007).
- [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.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).
- [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] А.Н. Васильев, Е.А. Попова. ФНТ **32**, 8–9, 968 (2006).
- [8] 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.
- [9] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **81**, 22, 220402 (2010).
- [10] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **83**, 18, 180417 (2011).
- [11] Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, И.А. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев. Письма в ЖЭТФ **99**, 2, 72 (2014).
- [12] E.V. Eremin, M.S. Pavlovskiy, I.A. Gudim, V.L. Temerov, M.S. Molokeev, N.D. Andryushin, E.V. Bogdanov. J. Alloys Compd. **828**, 154355 (2020).
- [13] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Crystallogr. Rep. **50**, 1, S97 (2005).
- [14] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.И. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [15] E. Eremin, I. Gudim, V. Temerov, D. Smolyakov, M. Molokeev. J. Cryst. Growth **518**, 1 (2020).

Редактор Д.В. Жуманов