

05,04

## Сравнение магнитных свойств ферроборатов $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных с использованием различных растворителей

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

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

E-mail: eev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 25 октября 2022 г.

В окончательной редакции 25 октября 2022 г.

Принята к публикации 1 ноября 2022 г.

Монокристаллы  $GdFe_3(BO_3)_4$  выращены из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута и вольфрамата лития. Монокристаллы ферробората гадолиния из литиево-вольфракатного раствор-расплава были выращены впервые. Проведено сравнение магнитных свойств выращенных кристаллов.

Показано, что в ферроборате  $GdFe_3(BO_3)_4$ , полученном с использованием тримолибдат висмутового раствор-расплава, присутствуют примеси ионов  $Bi^{3+}$  (6% at.), которые замещают ионы  $Gd^{3+}$ . Тогда как ферроборат  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенном из раствор-расплава на основе вольфрамата лития, по-видимому, подобных неконтролируемых примесей не содержит.

**Ключевые слова:** рост кристаллов, антиферромагнетики, мультiferроики.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54297.505

### 1. Введение

В последние годы редкоземельные ферробораты со структурой хантита с общей формулой  $ReFe_3(BO_3)_4$  ( $Re = Y, La-Lu$ ) привлекают повышенное внимание благодаря обнаружению у них мультiferроичных свойств [1–7]. Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (при высоких температурах пространственная группа  $R32$ ) являются спиральные цепочки соприкасающихся по ребру октаэдров  $FeO_6$ , ориентированные вдоль  $c$ -оси (оси третьего порядка). Кристаллическая структура такова, что обменное взаимодействие внутри цепочки значительно сильнее, чем взаимодействие между цепочками.

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.

Изначально для изоструктурных нелинейно-оптических кристаллов тригональных алюмоборатов  $ReAl_3(BO_3)_4$ , была разработана методика выращивания из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$  [8]. Позже для выращивания монокристаллов  $ReAl_3(BO_3)_4$  и  $ReFe_3(BO_3)_4$  были предложены новые растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3$  [9]. В этих растворах-расплавах  $Bi_2O_3$  и  $MoO_3$  связаны сильнее, чем  $K_2O_3$  и  $MoO_3$ . Поэтому предполагалось, что замещение редкоземельного элемента висмутом и молибденом в выращиваемом кристалле относительно

невелико [10]. Однако в работе [11] на ферроборате  $GdFe_3(BO_3)_4$  методами химического анализа и структурными исследованиями было показано, что ионы  $Bi^{3+}$  замещают редкоземельный ион в количестве до 5% at., что, тем не менее, меньше, чем вхождение калия и молибдена [10]. Тогда и были предложены растворы-расплавы на основе вольфрамата лития.

Как известно оксидные соединения, содержащие ионы  $Bi^{3+}$  (или ионы  $Pb^{2+}$ ) обладают не связанной парой электронов на  $s$ -оболочке, и могут создавать условия для возникновения в структуре кристалла локальных диполей и, это обязательно сказывается на электрических свойствах соединения [12], а возможно, и на магнитных свойствах.

Например, ранее магнитные исследования в  $SmFe_3(BO_3)_4$  показали, что использование растворителя на основе тримолибдата висмута приводит к тому, что примесь ионов  $Bi^{3+}$  в небольших количествах (примерно 5% at.) замещает ионы  $Sm^{3+}$ . Тогда как, использование растворителя на основе вольфрамата лития дает возможность выращивать более чистый ферроборат  $SmFe_3(BO_3)_4$  [13].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния примеси ионов  $Bi^{3+}$  на магнитные свойства редкоземельных ферроборатов  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных из двух различных растворов-расплавов: на основе вольфрамата лития  $Li_2WO_4 - B_2O_3$  и тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3$ .

### 2. Подготовка образцов и методика измерений

Кристаллы гадолиниевого ферробората  $GdFe_3(BO_3)_4$  были одними из первых, на которых авторы работы

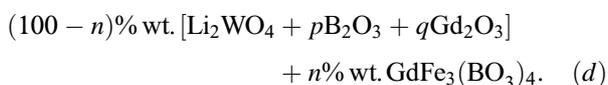
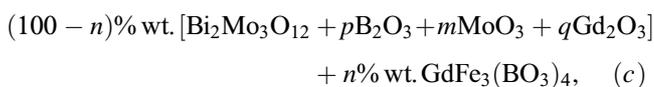
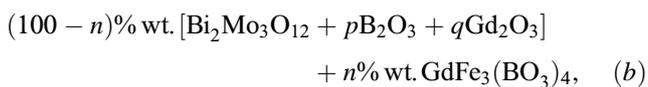
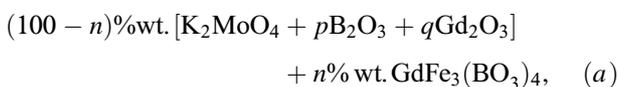
отрабатывали методики выращивания монокристаллов хантитов [8,14]. Для их выращивания использовался широко известный растворитель на основе молибдата калия  $K_2MoO_4$ . Такие кристаллы достаточно широко изучались [15,16]. Однако, как показали оптические исследования, в выращенных таким образом кристаллах регистрируется достаточно большое количество примесей, как калия, так и молибдена [10].

Авторами работы был предложен другой растворитель для выращивания кристаллов редкоземельных ферроборатов со структурой хантита. В его основе — тримолибдат висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}$ . Из системы  $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3-Gd_2O_3-Fe_2O_3$  были выращены монокристаллы тригонального гадолиниевого ферробората. Сравнительные исследования [10] показали, что кристаллы, выращенные из такой системы, содержат примеси ионов висмута и молибдена, хотя и в существенно меньшем количестве, чем выращенные из системы с молибдатом калия. Более того от примеси висмута удается практически избавиться введением небольшого, 7–10%, избытка молибдена. Количество же самого молибдена в кристалле при этом не увеличивается.

Однако хотелось бы избавиться и от остаточного количества примесей, и для этого был предложен еще один растворитель, на основе вольфрамата лития.

Для каждой раствор-расплавной системы была определена последовательность кристаллизующихся фаз и ее зависимость от соотношения компонентов растворителя. При использовании в качестве растворителя как молибдата калия, так и тримолибдата висмута и вольфрамата лития, единственной кристаллизующейся фазой, содержащей железо, оказался гематит ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). При добавлении в растворитель оксида бора она сменялась боратами железа  $FeBO_3$  и  $Fe_3BO_6$ . И лишь при введении в растворитель сверхстехиометрического оксида гадолиния, удалось добиться того, что единственной высокотемпературной кристаллизующейся фазой стал тригональный гадолиниевый ферроборат в достаточно широком температурной диапазоне, более  $100^\circ C$ .

Запишем изучавшиеся раствор-расплавные системы в квазибинарном виде



В табл. 1 приведены соотношения компонентов растворителей и температура насыщения.

Таблица 1. Состав растворов-расплавов

Раствор-расплав	$n$	$p$	$q$	$m$	$T_{\text{sat}}, ^\circ C$
1	30	2	0.4		980
2	28	2.5	0.5		960
3	27	3	0.5	0.05	976
4	12	3	0.3		990

Таблица 2. Программа понижения температуры в печи

№ суток	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$dT/Dt, ^\circ C/day$	0	1	1	1	1	1.5	1.5	2	2	2

Дабы избежать влияния технологических факторов на свойства выращенных кристаллов они выращивались по единой методике.

Растворы-расплавы массой 150 г готовились сплавлением смеси компонентов при температуре  $1050^\circ C$  с последующей выдержкой в течение 24 h для гомогенизации. В течение этого времени раствор-расплав перемешивался стержневым держателем, вращавшимся со скоростью 60 rpm.

Затем температура в печи снижалась до  $T = 950^\circ C$  и после выдержки в течение 20 h оценивалось кристаллообразование на стержне. Во всех случаях мы получили спонтанные кристаллы, с помощью которых затем уточнялась температура насыщения ( $T_{\text{sat}}$ ). Наиболее качественные кристаллы использовались в качестве затравок. 4–6 таких затравок закреплялись на стержневом кристаллоносце.

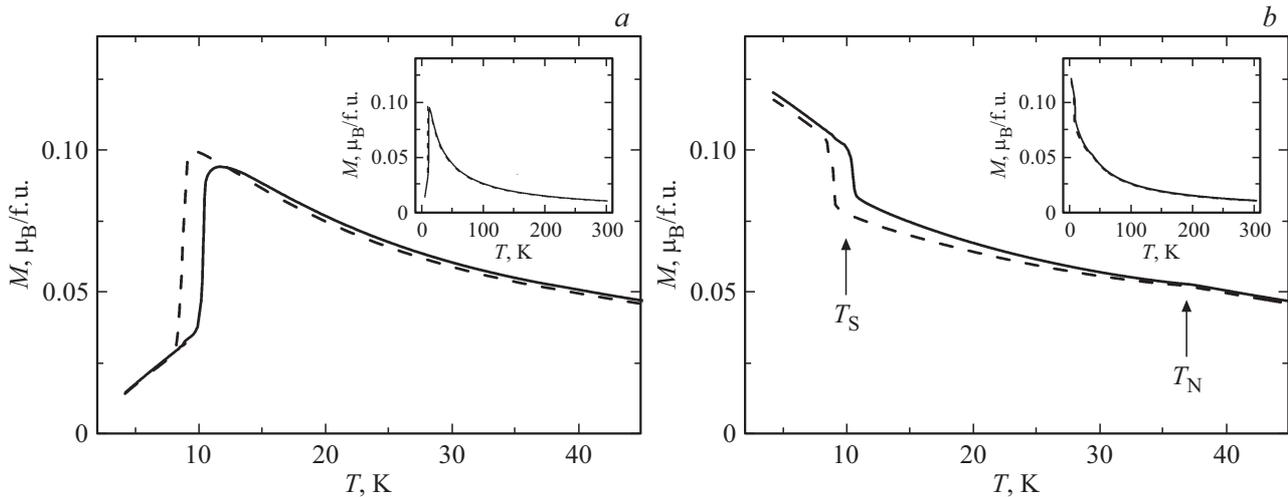
После промежуточной гомогенизации при  $T = 1050^\circ C$  в течение 16–20 h температура в печи понижалась до  $T = T_{\text{sat}} + 7^\circ C$ . Кристаллоносец с затравками вносился в печь и выдерживался 0.25 h над раствором-расплавом. Затем он погружался в раствор-расплав, и через 0.25 h температура в печи понижалась на  $14^\circ C$ . Дальнейшее снижение температуры велось с возрастающим темпом, от 0 до  $3^\circ C/day$  (табл. 2).

Продолжительность роста составляла от 7 до 10 day. За это время вырастали кристаллы размером от 5 до 7 mm, качество которых позволяло провести комплексное исследование свойств.

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS QuantumDesign (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в температурном интервале 4.2–300 K и магнитных полях до 9 T.

### 3. Результаты и обсуждение

Поскольку в работах [11,13] было показано, что при использовании растворителя тримолибдата висмута, ионы  $Bi^{3+}$  присутствуют в кристалле как примесь, то в дальнейшем кристаллы, выращенные из этого



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности  $GdFe_3(BO_3)_4$  (сплошные кривые) и  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$  (штриховые кривые) измеренные в магнитном поле 1 кОе и в геометрии  $B \parallel c$  (a) и  $B \perp c$  (b). На вставках то же самое в другом масштабе.

раствор-расплава будем обозначать как  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ , а кристаллы выращенные из раствор-расплава на основе вольфрамата лития будем обозначать как  $GdFe_3(BO_3)_4$ , так как предполагается, что при таком растворителе не должно быть неконтролируемых примесей.

Определение магнитной структуры в ферроборате гольмия вызывает некоторые сложности из-за сильного поглощения нейтронов ионами  $Gd^{3+}$ , что делает весьма затруднительным использование метода упругого рассеивания нейтронов для нахождения магнитной структуры.

Относительно магнитной структуры ферробората гадолиния в литературе имеются противоречивые данные. В работе [17] на основе исследования антиферромагнитного резонанса показано, что возникающее при температуре Нееля  $T_N$  магнитное фазовое превращение подсистемы ионов  $Fe^{3+}$  соответствует двухподрешеточному спиновому упорядочению типа легкая плоскость. При понижении температуры ниже  $T_S$ , под влиянием взаимодействия железной и гадолиниевой подсистем, происходит спин-переориентационный переход из легкоплоскостного состояния в легкоосное.

В работе [15] было рассмотрено магнитное поведение гадолиниевого ферробората в рамках трехподрешеточного упорядочения (треугольного типа) железной подсистемы. В этой модели спины ионов  $Fe^{3+}$  в интервале температур  $10\text{ K} < T < 38\text{ K}$  располагаются в „легкой плоскости“ под углом  $120^\circ$  друг к другу. Ниже 10 К в результате взаимодействия железной и гадолиниевой подсистем спины  $Fe^{3+}$  переориентируются в направлении к легкой оси, образуя при этом конус с осью  $c$ .

Дальнейшие исследования с помощью рентгеновского резонансно-обменного рассеяния показали, что магнитное упорядочение имеет место при  $T_N \approx 37\text{ K}$  [18]. Магнитная структура становится несоизмерима ниже  $T_N$ , причем степень несоизмерности монотонно уменьшается с понижением температуры до тех пор, пока при  $T \approx 10\text{ K}$  не наблюдается переход в соразмер-

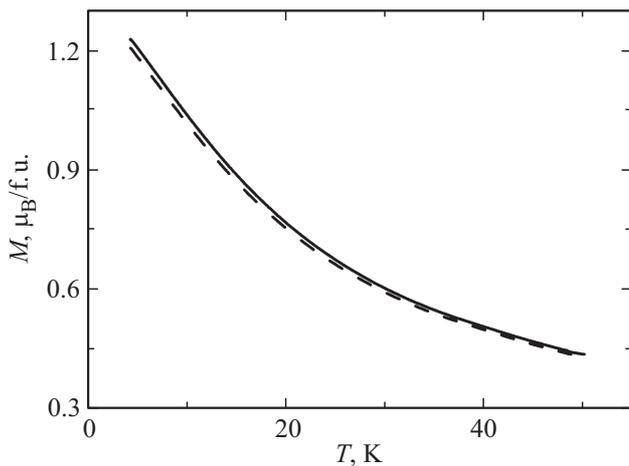
ную магнитную фазу. Моменты  $Fe$  претерпевают спин-переориентационный переход при  $T_{SR} \approx 9\text{ K}$ , так что они ориентируются вдоль кристаллографической  $c$ -оси при низких температурах.

Наши магнитные измерения подтверждают сделанные ранее выводы. На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $GdFe_3(BO_3)_4$ , выращенных с использованием различных растворителей: тримоллибдата висмута и вольфрамата лития. Измерение температурных зависимостей намагниченностей  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$  производилось в магнитном поле 0.1 Т, направленном вдоль кристаллографической  $c$ -оси и в базисной плоскости вдоль  $a$ -оси соответственно.

В парамагнитной области для обоих составов намагниченность изотропна и подчиняется закону Кюри–Вейсса. Экспериментально найденные парамагнитные температуры Кюри отличаются незначительно и равны соответственно:  $\theta = -45.7\text{ K}$  для  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $\theta = -44.7\text{ K}$  для  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ . Отрицательный знак говорит о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной системе. Видно, что величина парамагнитной температуры Кюри меньше в  $GdFe_3(BO_3)_4:Bi$ , т. е. уменьшается, как и должно быть по мере замещения магнитных ионов  $Gd^{3+}$  немагнитными ионами висмута  $Bi^{3+}$ . Эффективный магнитный момент одной структурной единицы  $GdFe_3(BO_3)_4$  оказался равен  $\mu_{\text{eff}} = 12.96\mu_B$ , что в точности равно теоретическому значению  $\mu_{\text{eff}}$ , определенному как

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

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



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (сплошная кривая) и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  (штриховая кривая) измеренные в магнитном поле 10 кОе и в геометрии  $B \parallel c$ .

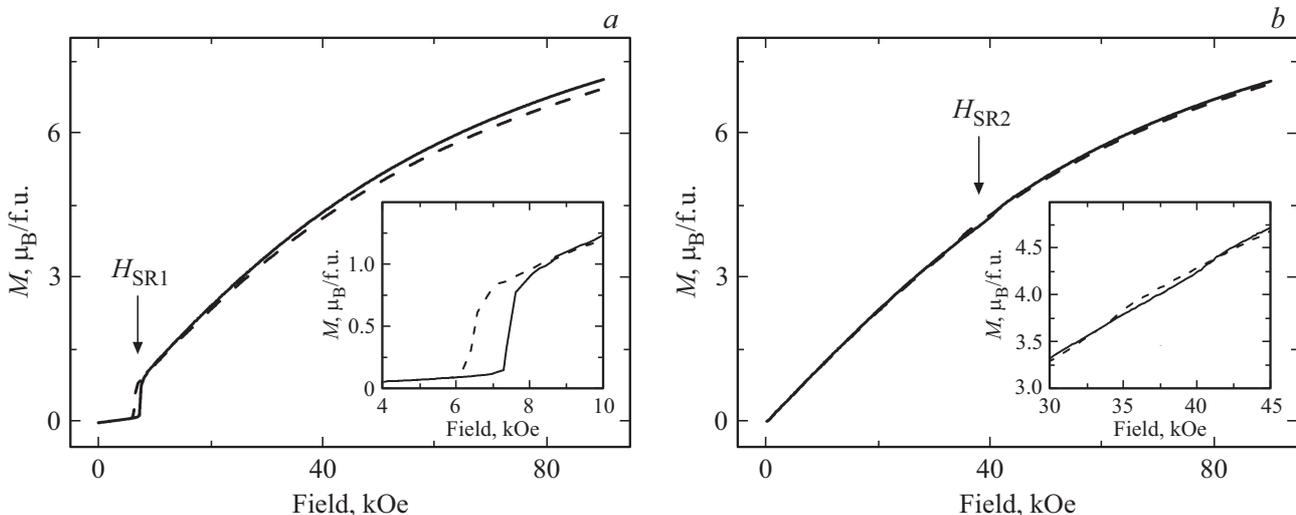
С другой стороны эффективный магнитный момент одной структурной единицы  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  оказался равен  $\mu_{\text{eff}} = 12.8\mu_B$ , что немного меньше теоретически найденного значения  $\mu_{\text{eff}}$ . Предполагая, что ионы  $\text{Gd}^{3+}$  замещаются ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и используя разность в величинах  $\mu_{\text{eff}}$  для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  можно оценить сколько примеси  $\text{Bi}^{3+}$  вошло в матрицу кристалла. В нашем случае получается, что в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  присутствуют ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в количестве 6% at.

С понижением температуры при  $T_N$  (температура Нееля) происходит упорядочение магнитной структуры.  $T_N$  можно довольно точно определить из рис. 1, *b*. Она равна  $T_N = 37.1$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $T_N = 36.4$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  соответственно. Это опять же говорит

о том, что наличие ионов  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к уменьшению магнитного упорядочения. Далее при понижении температуры наблюдается спин-переориентационный переход при  $T_S = 10.5$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $T_S = 8.7$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$ . Важно отметить, что данный переход наблюдается в ориентации магнитного поля как  $H \parallel c$ , так и  $H \perp c$ . Это говорит о том, что данную магнитную структуру нельзя рассматривать как классический двух-подрешеточный антиферромагнетик. А разница в температурах перехода почти в два градуса еще раз говорит о том, что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Gd}^{3+}$ , так как, например в ферроборате  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (где магнитная подсистема представлена только ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ) отсутствуют какие либо спин-переориентационные переходы. Стоит отметить, что спин-переориентационный переход имеет место только в сравнительно небольших полях. Так в поле 10 кОе он уже фактически не наблюдается (рис. 2).

Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  для обоих составов в направлении магнитного поля  $H \parallel c$  и  $H \perp c$  представлены на рис. 3. Из рис. 3, *a* видно, что по мере увеличения магнитного поля ( $H \parallel c$ ) имеет место спин-флоп переход при  $H_{\text{SR1}} = 7.4$  кОе для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $H_{\text{SR1}} = 6.4$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  соответственно. В случае ориентации магнитного поля  $H \perp c$  также наблюдается индуцированный магнитным полем спин-переориентационный переход, но при более высоких полях:  $H_{\text{SR2}} \approx 40$  кОе для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $H_{\text{SR2}} \approx 35$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  соответственно. Здесь опять видна тенденция к уменьшению температуры перехода по мере замещения ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$ .

Таким образом, магнитные исследования показывают, что в кристаллах ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенных с использованием тримолибдат висмутового раствор-расплава, ионы  $\text{Bi}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Gd}^{3+}$  в количестве 6% at. и оказывают существенное влияние на магнитные свойства выращенных кристаллов.



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (сплошные кривые) и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}$  (штриховые кривые) измерены при температуре 4.2 К и в геометрии  $B \parallel c$  (*a*) и  $B \perp c$  (*b*). На вставках то же самое в другом масштабе.

#### 4. Заключение

Впервые из раствор-расплава на основе вольфрамата лития были выращены монокристаллы  $GdFe_3(BO_3)_4$ . Для сравнения были выращены монокристаллы  $GdFe_3(BO_3)_4$  с использованием растворителя на основе трималибдата висмута. Проведён сравнительный анализ магнитных свойств этих ферроборатов.

Из магнитных исследований следует, что использование растворителя на основе трималибдата висмута приводит к тому, что ионы  $Bi^{3+}$  в небольших количествах (6% at.) замещают ионы  $Gd^{3+}$ . Тогда как, использование растворителя на основе вольфрамата лития дает возможность выращивать более чистый ферроборат  $GdFe_3(BO_3)_4$ , что видно, например, при определении эффективного магнитного момента из закона Кюри–Вейса, который в точности соответствует теоретически рассчитанному значению.

#### Финансирование работы

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

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 6, 335 (2005).
- [2] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. ФНТ **36**, 6, 640 (2010).
- [3] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **80**, 10, 104424 (2009).
- [4] А.Н. Васильев, Е.А. Попова. ФНТ **32**, 8/9, 968 (2006).
- [5] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. ЖЭТФ **144**, 6, 1174 (2013).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 593 (2012).
- [7] T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura. Nature Mater. **13**, 6, 618 (2014).
- [8] N.I. Leonyuk L.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth Charact. **31**, 179 (1995).
- [9] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbova. Crystallogr. Rep. **50**, S1, 97 (2005).
- [10] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. Opt. Mater. **34**, 11, 1885 (2012).
- [11] I.S. Lyubutin, A.G. Gavriiliuk, N.D. Andryushin, M.S. Pavlovskiy, V.I. Zinenko, M.V. Lyubutina, I.A. Troyan, E.S. Smirnova. Cryst. Growth Des. **19**, 12, 6935 (2019).
- [12] R. Seshadri, G. Baldinozzi, C. Felser, W. Tremel. J. Matter. Chem. **9**, 2463 (1999).
- [13] E. Eremin, I. Gudim, V. Temerov, D. Smolyakov, M. Molokcev. J. Cryst. Growth **518**, 1 (2019).
- [14] N.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth Charact. **31**, 279 (1995).
- [15] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 532 (2003).
- [16] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, С.С. Кротов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. ФНТ **31**, 8/9, 1059 (2005).
- [17] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. ЖЭТФ **246**, 10, 887 (2004).
- [18] H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. Phys. Rev. B **78**, 214407 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская