

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.622

ЭВОЛЮЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ
БОРАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ДОПИРОВАНИИ ГАЛЛИЕМ

© 2023 г. Н. И. Снегирёв^{a,*}, А. В. Богач^b, И. С. Любутин^a, М. А. Чуев^c, С. В. Ягупов^d,
Ю. А. Могиленец^d, К. А. Селезнева^d, М. Б. Стругацкий^d

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

^bИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^cФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 36, Москва, 117218 Россия

^dФизико-технический институт ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского”,
просп. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Высокосовершенные монокристаллы FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ исследованы с помощью SQUID-магнитометрии в широком диапазоне температур. Разработана теоретическая модель, описывающая температурные и полевые зависимости намагниченности монокристаллов. Установлено, что даже небольшая концентрация диамагнитной примеси галлия существенно влияет на магнитные свойства монокристаллов FeVO_3 . В частности, кристалл $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ отличается от образца чистой фазы FeVO_3 пониженной температурой магнитного фазового перехода и повышенной антиферромагнитной восприимчивостью при низких температурах.

Ключевые слова: борат железа, монокристаллы, магнитные свойства, теоретический анализ

DOI: 10.31857/S0015323022601325, **EDN:** KVXUCB

ВВЕДЕНИЕ

Борат железа FeVO_3 кристаллизуется в пространственной группе симметрии $R\bar{3}c$ [1]. Известны способы его выращивания из растворов в высокотемпературных расплавах [2], методом из газовой фазы [3] и с помощью твердофазного синтеза [4].

В борате железа магнитные моменты двух подрешеток, образованных ионами Fe, направлены антипараллельно, однако небольшое отклонение в их ориентации, обусловленное эффектом Дзялошинского, приводит к образованию слабого ферромагнитного момента [5]. Температура Нееля кристалла FeVO_3 составляет $T_N = 348.3$ К [5].

В последние годы появились работы по изучению механизмов внутрикристаллических взаимодействий в борате железа и уточнению его атомной структуры. Прогресс в этой области обусловлен синтезом высокосоввершенных изоструктурных борату железа монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_3$ (Me = Ga, Sc, Al) [6, 7]. Исследовано влияние степени диамагнитного разбавления кристаллов бората железа ионами галлия на величину поля Дзялошинского, которое определяет скос магнитных подрешеток в антиферромагнитном кристалле

[8]. Недавно была синтезирована тонкая магнитная пленка FeVO_3 на изоструктурной диамагнитной подложке GaVO_3 [9]. По данным магниторезонансных исследований определено поле Дзялошинского и изотропная энергетическая шель низкочастотной моды АФМР [9]. Тонкая пленка интересна, в частности, для детального изучения поверхностных магнитных свойств в борате железа, которые существенно отличаются от объемных. Показано, что “поверхностный магнетизм” проявляется в существовании очень большой магнитной анизотропии на поверхности кристалла [10]. Еще одно проявление размерного эффекта наблюдали в работе [11] при исследовании наночастиц бората железа, в которых обнаружена гораздо большая магнитная анизотропия, чем в обычных монокристаллах бората железа.

Борат железа является весьма “научеёмким” модельным материалом, на котором получены интересные и важные фундаментальные результаты [7–11]. Открываются многообещающие перспективы применения монокристаллов FeVO_3 , а также композитов на его основе, в новых отраслях науки и техники [12, 13]. В этой связи важной оказывается возможность управляемо изменять магнитные и резонансные свойства бората железа

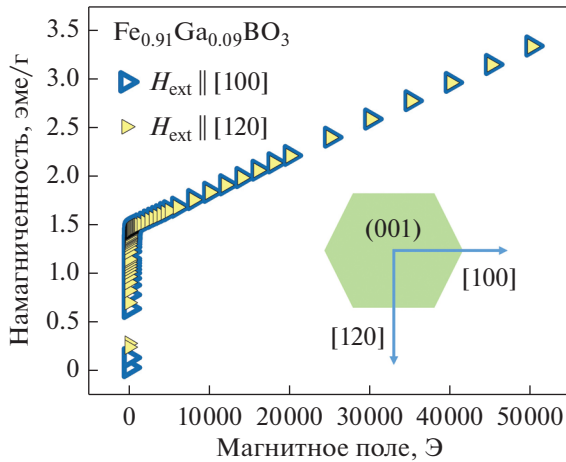


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные при температуре 300 К при приложении внешнего магнитного поля H_{ext} вдоль направлений [100] (синие треугольники) и [120] (желтые треугольники). На вставке схематически показано взаимное расположение базисной плоскости (001) и кристаллографических направлений.

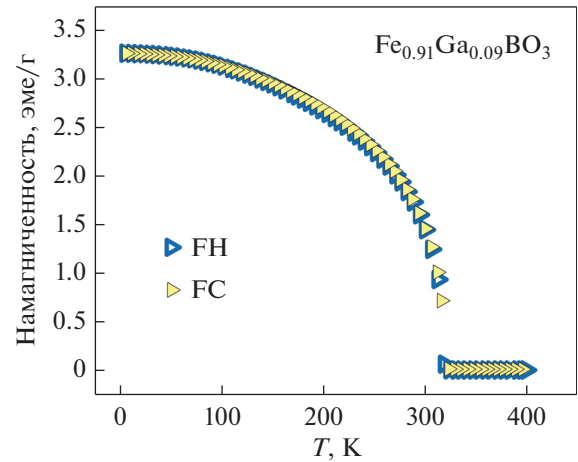


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах FH (синие треугольники) и FC (желтые треугольники).

за счет введения в состав кристаллов функциональных примесей.

Цель настоящей работы – прецизионно изучить влияние допирования галлием на магнитные свойства монокристаллов FeVO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ были синтезированы из раствора в высокотемпературном расплаве по методике, развитой в работе [2]. Высокая степень их структурного совершенства была подтверждена рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами [13]. Кристаллы имели форму почти правильных гексагональных пластин с базисной плоскостью (001) (здесь и далее обозначения приведены в трехвекторной гексагональной установке), с линейными размерами ~5 мм и толщиной ~0.05 мм.

Фактическое содержание Fe и Ga в исследованном кристалле определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDAX Orbis PC Micro-XRF Analyzer.

Температурные и полевые зависимости намагниченности кристаллов были измерены в широком диапазоне температур 10–400 К с помощью SQUID-магнетометра Quantum Design MPMS XL-5. Температурные измерения намагниченности проводили последовательно в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (zero-field-cooling, ZFC), последующем нагреве во внешнем магнитном поле 100 Э (field-heating, FH) и охлаждения в этом же магнитном поле (field-cooling, FC).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для кристаллов FeVO_3 базисная плоскость (001) является плоскостью легкого намагничивания. Магнитные моменты двух антиферромагнитных подрешеток лежат в этой плоскости, как и результирующий слабый ферромагнитный момент, наличие которого обуславливает процессы перемагничивания во внешнем магнитном поле. Вместе с тем в борате железа имеет место и базисная магнитная анизотропия [14, 15]. Однако ввиду чрезвычайной малости, она практически не влияет на форму кривых намагничивания, полученных при приложении даже небольшого внешнего магнитного поля вдоль различных направлений в базисной плоскости кристалла.

На рис. 1 показаны кривые намагничивания кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, полученные при комнатной температуре при приложении магнитного поля до 50 кЭ вдоль неэквивалентных кристаллографических направлений [100] и [120], лежащих в плоскости (001).

Установлено, что полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль этих двух направлений, идентичны. В этой связи все дальнейшие измерения проводили с произвольной ориентацией внешнего магнитного поля в плоскости (001) кристаллов.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э, в режиме FH после ZFC и в режиме FC. Эти зависимости идентичны; из этого следует, что в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ отсутствует температурный гистерезис намагниченности.

На рис. 3 представлены кривые намагничивания в полях до 50 кЭ для монокристаллов FeVO_3 и

$\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, полученные при различных температурах. Эти кривые демонстрируют два разных типа поведения: резкий рост намагниченности в слабых магнитных полях, а также линейный рост намагниченности в сильных магнитных полях.

Первая особенность обусловлена наличием взаимодействия Дзялошинского в исследуемых антиферромагнитных монокристаллах, которое приводит к появлению нескомпенсированного магнитного момента для двух магнитных подрешеток. Перемагничивание именно этого слабого ферромагнитного момента приводит к появлению петель гистерезиса. В свою очередь, высокополевое поведение намагниченности является следствием изменения скоса подрешеток в магнитных полях [15], сопоставимых с полем Дзялошинского, которое приводит к линейному росту намагниченности с увеличением магнитного поля. Это поведение можно связать с восприимчивостью

$$\chi_{\text{AFM}} = \frac{1}{2A}, \quad (1)$$

где A — константа антиферромагнитного обменного взаимодействия [16].

Для описания экспериментальных кривых намагничивания мы использовали подход, основанный на модели Стонера–Вольфарта [17] и ее обобщении [18]. При этом антиферромагнитный характер исследуемого материала учитывали в первом приближении в виде дополнительного вклада в магнитную восприимчивость Нееля [19]. Отметим, что рассматриваемая модель, предполагающая наличие множества микроскопических доменов со статистическим разбросом ориентаций намагниченности в них, является весьма грубым приближением в случае бората железа. В то же время она позволила описать основные закономерности процессов намагничивания монокристаллов бората железа.

В такой модели плотность энергии антиферромагнетика с нескомпенсированным магнитным моментом с намагниченностью M_0 во внешнем магнитном поле H записывается в виде:

$$E = -K \cos^2(\theta - \phi) - HM_0 \cos \phi - \chi_{\text{AF}} H^2 \cos^2 \phi, \quad (2)$$

где θ — угол между направлением вектора магнитного поля и осью легчайшего намагничивания, ϕ — угол между направлениями векторов намагниченности и внешнего поля.

Первое слагаемое в формуле (2) описывает магнитную анизотропию и в низкополевой области определяет процесс намагничивания.

Однако при слабой анизотропии возможен и еще один механизм намагничивания, связанный с действием поля размагничивания. Тогда константу K можно рассматривать как эффективную величину.

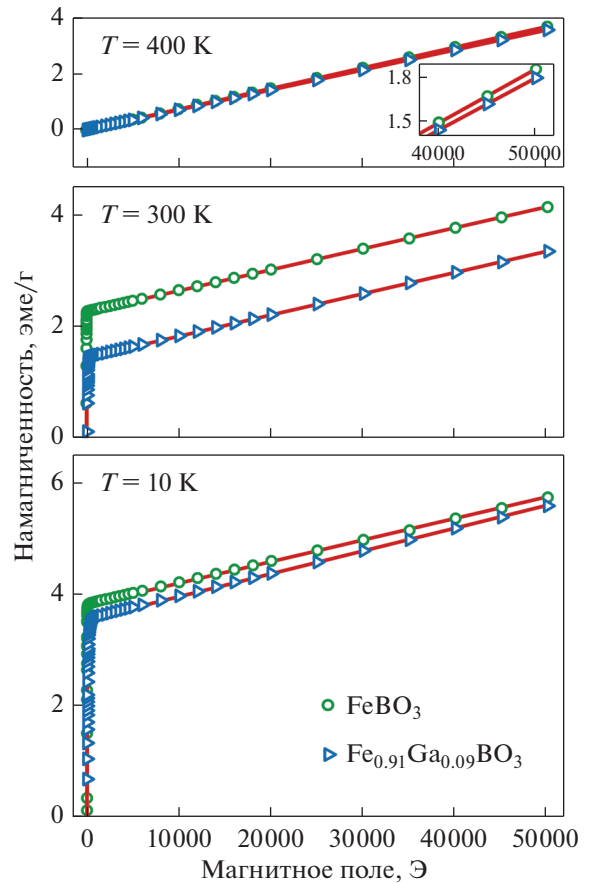


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные при различных температурах. Красными линиями показан результат моделирования.

Оптимальные значения параметров K , M_0 , и χ_{AFM} определяли в процессе подгонки экспериментальных и расчетных кривых.

В результате обработки экспериментальных данных установлено, что удельная намагниченность насыщения нескомпенсированного момента (т.е. величина спонтанной намагниченности) для кристалла FeVO_3 составляет 3.811(6) эме/г при 10 К и 2.255(8) эме/г при 300 К. Кристалл $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ обладает меньшими значениями удельной намагниченности насыщения: 3.527(6) эме/г при 10 К и 1.442(5) эме/г при 300 К. Это связано, очевидно, с ослаблением взаимодействия между ионами Fe в структуре $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ из-за появления в их окружении диамагнитных “соседей” Ga.

В парамагнитной области (при температуре 400 К, см. рис. 3) кривые намагничивания демонстрируют явление, получившее название индуцированный магнитным полем антиферромагнетизм [20, 21]. С увеличением напряженности

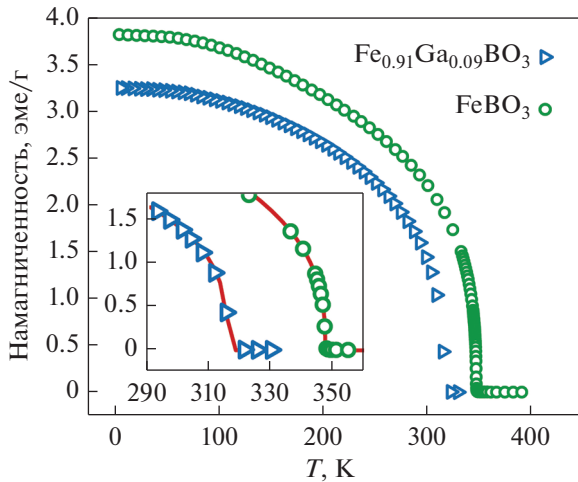


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э. На вставке показан результат аппроксимации высокотемпературного диапазона зависимости в соответствии с выражением (3).

внешнего поля происходит эффективное восстановление антиферромагнитной структуры, вероятно, за счет частичного подавления тепловых колебаний, разрушающих магнитное упорядочение. Для моделирования кривой намагничивания в парамагнитной области во внимание принимали только третий член в формуле (2).

Для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ при температуре 10 К в диапазоне высоких полей можно видеть более крутую, чем в чистом FeVO_3 , зависимость намагниченности от поля. Это объясняется более высоким значением удельной антиферромагнитной восприимчивости χ_{AFM} , которая при 10 К составляет 4.01(5) и 3.86(5) эме/г для кристаллов $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и FeVO_3 , соответственно. При более высоких температурах такого существенного различия не наблюдается, и при 300 К значение χ_{AFM} составляет $3.78(3) \times 10^{-5}$ эме/г для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и $3.73(6) \times 10^{-5}$ эме/г для FeVO_3 . Отметим, что для FeVO_3 значения χ_{AFM} при 10 и 300 К отличаются на ~2%, а для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ — на ~6%. Можно заключить, что в допированных галлием кристаллах зависимость χ_{AFM} от температуры более выражена.

Константа K существенно выше для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ по сравнению с FeVO_3 и составляет, соответственно, 44.9(2) и 27.4(1) эрг/см³ при 300 К.

Температурные зависимости намагниченности кристаллов, полученные при приложении к кристаллу магнитного поля 100 Э, показаны на рис. 4. Намагниченности естественным образом уменьшаются с ростом температуры. Более плавный характер перехода в парамагнитное состоя-

ние для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ можно объяснить релаксационными эффектами и большей чувствительностью к тепловым возмущениям магнитных моментов атомов Fe, в окружении которых имеются атомы Ga.

Для уточнения температуры магнитного фазового перехода высокотемпературный диапазон зависимости $M(T)$ аппроксимирован по методу критических коэффициентов [22] в соответствии с выражением (см. рис. 4, на вставке):

$$M(T) = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta. \quad (3)$$

Здесь D (эме/г) — нормировочная константа.

Значения критического коэффициента β определены равными 0.36(1) и 0.33(1) для FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ соответственно. Такие параметры β характерны для трехмерной модели Гейзенберга [18].

Рассчитанные значения температуры Нееля T_N составляют 348.3 К для FeVO_3 и 315.8 К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Температура магнитного фазового для кристалла бората железа находится в хорошем согласии с результатами измерений другими методами, например, с помощью эффекта Мёссбауэра [12].

ВЫВОДЫ

Уставлено, что допирование галлием монокристаллов бората железа ведет к уменьшению их удельной намагниченности и понижению температуры Нееля. Удельная антиферромагнитная восприимчивость в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ изменяется при увеличении температуры, чего не обнаружено в кристаллах чистой фазы бората железа. Кроме того, для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ магнитная анизотропия оказывается существенно более выраженной, чем для FeVO_3 . Полученные результаты будут важны для описания природы эффектов, наблюдаемых при допировании галлием монокристаллов FeVO_3 .

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-12016/21-мк, в части подготовки кристаллических образцов и теоретического анализа.

Рентгенофлуоресцентные измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП.

Математические расчеты выполнены в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Artemov V.V., Lyubutina M.V., Yagupov S.V., Strugatsky M.B., Mogilenec Y.A., Seleznyova K.A., Alekseeva O.A.* Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals. // *Acta Crystallogr. B: Structural Science, Crystal Eng. Mater.* 2020. V. 76(6) P. 1100–1108.
2. *Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Yu., Snegirev N., Marchenkov N., Kulikov A., Eliovich Ya., Frolov K., Ogarkova Yu., Lyubutin I.* Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 7435–7440.
3. *Панкратов А.К., Стругацкий М.Б., Ягунов С.В.* Газотранспортный синтез и морфология изометричных монокристаллов бората железа // *Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского.* 2007. Т. 20(59). С. 64–73.
4. *Joubert J.C., Shirk T., White W.B., Roy R.* Stability, Infrared Spectrum and Magnetic Properties of FeBO_3 // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 671–676.
5. *Pernet M., Elmale D., Joubert J. C.* Structure Magnétique Du Metaborate de Fer FeBO_3 // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. P. 1583–1587.
6. *Mogilenec Y., Seleznyova K., Yagupov S., Seleznev K., Nauhatsky I., Maksimova E., Strugatsky M.* Structure of $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$ (Me = Al, Sc) single crystals with low x -values // *J. Physics: Conference Series* 2021. V. 2103. P. 012069.
7. *Mogilenec Y., Seleznyova K., Yagupov S., Strugatsky M., Kliava J.* Dzyaloshinskii-Moriya interaction constant in iron-gallium borate single crystals // *J. Phys.: Conference Series.* 2020. V. 1697(1). P. 012083.
8. *Seleznyova K., Strugatsky M., Yagupov S., Mogilenec Y., Drovosekov A., Kreine N., Rosa P., Kliava J.* Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals // *J. Appl. Physics.* 2019. V. 125. P. 223905.
9. *Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Y., Milyukova E., Maksimova E., Nauhatsky I., Drovosekov A., Kreines N., Kliava J.* Iron borate films: Synthesis and characterization // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 417. P. 338–343.
10. *Maksimova E.M., Nauhatsky I.A., Strugatsky M.B., Zubov V.E.* Magnetism of real iron borate monocrystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. P. 477–480.
11. *Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Yagupov S.V., Chuev M.A., Chumakov N.K., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Strugatsky M.B.* Size Effects in Iron Borate FeBO_3 Nanoparticles // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2021. V. 66(8). P. 1217–1222.
12. *Lyubutin I.S., Snegirev N.I., Chuev M.A., Starchikov S., Smirnova E., Lyubutina M., Yagupov S., Strugatsky M., Alekseeva O.* Magnetic and electric hyperfine parameters of antiferromagnet FeBO_3 intended for monochromatization of synchrotron radiation // *J. Alloys and Compd.* 2022. V. 906. P. 164348.
13. *Snegirev N., Lyubutin I., Kulikov A., Zolotov D., Vasiliev A., Lyubutina M., Yagupov S., Mogilenec Y., Seleznyova K., Strugatsky M.* Structural perfection of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals designed for nuclear resonant synchrotron experiments // *J. Alloys and Compd.* 2022. V. 889. P. 161702.
14. *Дорошев В.Д., Ковтун Н.М., Лукин С.Н., Молчанов А.Н.* Базисная магнитная анизотропия слабого ферромагнетика FeBO_3 // *Письма в ЖЭТФ.* 1979. Т. 29(5). С. 286–290.
15. *Strugatsky M., Seleznyova K., Yagupov S., Drovosekov A., Kliava J.* Nature of magnetocrystalline anisotropy in the basal plane of iron borate // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 442. P. 417–422.
16. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1032 с.
17. *Stoner E.C., Wohlfarth E.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Phil. Trans. Royal Soc. London A.* 1948. V. 240. P. 599–642.
18. *Chuev M.A., Hesse J.* Nanomagnetism: extension of the Stoner–Wohlfarth model within Néel’s ideas and useful plots // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V.19. P. 506201.
19. *Néel L.* Influence des fluctuations thermiques sur l’aimantation de grains ferromagnétiques très fins // *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences.* 1949. V. 228(8). P. 664–666.
20. *Yakimov S.S., Ozhogin V.I., Gamlitskii V.Ya., Cherepanov V.M., Pudkov S.D.* Magnetic field induced antiferromagnetism in FeBO_3 // *Phys. Lett. A.* 1972. V. 39A. N5. P. 421–423.
21. *Великов Л.В., Рудашевский Е.Г., Селезнев В.Н.* Наблюдение антиферромагнитного резонанса в борате железе выше температуры Нееля // *Изв. АН СССР. Сер. физическая.* 1972. № 7. С. 1531–1534.
22. *Stanley H.E.* Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford University Press. 1971. P. 333.