

УДК 548.55

РАСТВОР-РАСПЛАВНЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОБОРАТА $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$

© 2020 г. И. А. Гудим^{1,*}, Е. В. Еремин^{1,2,3}, В. Л. Темеров¹¹ Институт физики ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия³ Сибирский государственный университет науки и технологий, Красноярск, Россия

* E-mail: bezm@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 26.04.2019 г.

Монокристаллы ферроборатов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$ выращены в растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута. Исследованы магнитные свойства выращенных монокристаллов, обнаружено наличие дальнего магнитного порядка.

DOI: 10.31857/S0023476120020101

ВВЕДЕНИЕ

Тригональные редкоземельные оксибораты $RM_3(\text{VO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}, M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$) в последние годы интенсивно исследуются как мультиферроики [1, 2]. Недавно было обнаружено, что в алюмоборатах $R\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$, которые ранее привлекали внимание главным образом в связи с их оптическими и магнитооптическими свойствами, имеют место гигантские значения магнитоэлектрической поляризации [3]. В $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация, измеренная вдоль кристаллографической оси a при приложении поля в перпендикулярном направлении b , при $T = 5$ К в поле 9 Тл составляет $\Delta P_{ab}(B_b) = -5240$ мкКл/м² [4] и в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации, в том числе в ферроборатах. Также увеличение магнитоэлектрического эффекта наблюдается при замене в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ионов Fe^{3+} на ионы Ga^{3+} [5].

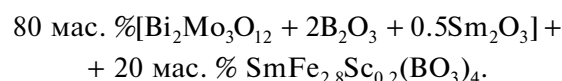
В связи с этим представляет интерес исследование других подклассов боратов, например с ионами Sc^{3+} в подсистеме малых катионов. Поскольку наибольший магнитоэлектрический эффект наблюдали в ферроборате самария $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [6], наиболее интересным представляется изучение самариевого скандобората $\text{SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$. Но, поскольку раствор-расплавный синтез $\text{SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$ представляет определенные трудности, был выбран метод последовательного замещения

в катионе малого радиуса уже хорошо известного ферробората $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

В данной работе исследованы раствор-расплавная методика выращивания монокристалла $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$ и его магнитные свойства.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$

Для выращивания использовали раствор-расплав на основе растворителя – тримолибдата висмута:



Раствор-расплав массой 150 г готовили при $T = 1000^\circ\text{C}$ в платиновом цилиндрическом тигле (диаметр $D = 100$ мм, высота $H = 90$ мм) сплавлением смеси оксидов Bi_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 в соотношении, определяемом приведенной выше формулой. Тигель устанавливали в кристаллизационную печь, где температура уменьшалась от дна тигля с вертикальным градиентом $1-2^\circ\text{C}/\text{см}$. Раствор-расплав гомогенизировался при $T = 1000^\circ\text{C}$ за 24 ч. Для поддержания однородности раствор-расплав перемешивали.

Области стабильности кристаллов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$, а также соотношения компонентов раствора-расплава определены методом прямого фазового зондирования. Температуру насыщения определяли с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью пробных кри-

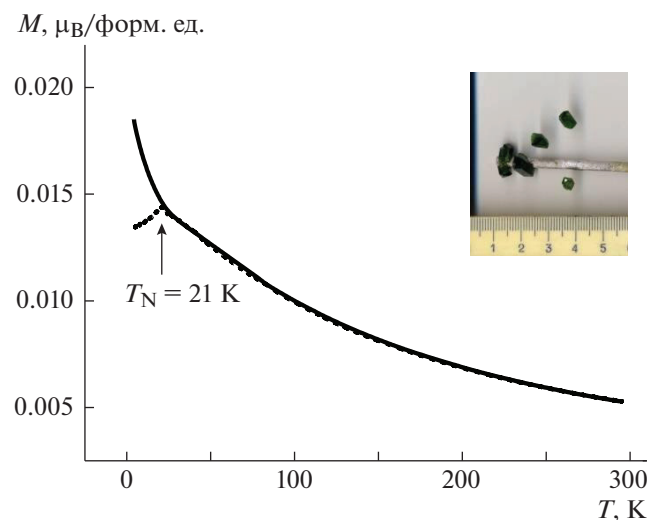


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности оксибората $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$ со структурой хантита, измеренные в магнитном поле 0.1 Тл, направленном вдоль кристаллографической оси c (сплошная линия), и в базисной плоскости вдоль оси a (пунктир). На вставке фотография выращенных кристаллов.

сталлов, которые предварительно получали из того же раствора-расплава в условиях спонтанного зарождения на вращающийся платиновый стержневой держатель. Ширина метастабильной зоны $\Delta T_{\text{мет}} \approx 12^\circ\text{C}$ определялась как максимальное переохлаждение, при котором не было зарождения при 20-часовой выдержке.

Для получения затравок кристаллов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$ использовали метод ограничения числа затравок зарождением в тонком слое раствора-расплава. Для этого после определения параметров кристаллизации в раствор-расплава при температуре гомогенизации погружали стержень и включали вращение со скоростью 40 об./мин. Через 2 ч температура раствора-расплава понижалась на $5\text{--}7^\circ\text{C}$ ниже температуры насыщения. Еще через 2 ч стержень поднимали в более холодную зону камеры печи (температура на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ ниже температуры насыщения). При этом в тонком слое раствора-расплава, оставшемся на стержне, происходило образование небольшого числа зародышей. Их число невелико, так как в малом объеме оставшегося раствора-расплава концентрация кристаллообразующих оксидов резко падает. Зарождение проходило в течение 1 ч. Затем стержень вновь загружали в раствор-расплава и разращивали затравки в течение суток. После этого стержень извлекали из печи. Остатки раствора-расплава удаляли кипячением в 20%-ном водном растворе азотной кислоты.

Выросшие кристаллы-затравки снимали со стержня и использовали в дальнейшем для выращивания крупных кристаллов.

Четыре качественных затравки закрепляли на платиновом стержневом держателе, который подвешивали над раствором-расплавом при температуре гомогенизации. Держатель погружали в раствор-расплава при температуре $T = T_{\text{нас}} + 7^\circ\text{C}$ и включали реверсивное вращение с периодом 1 мин и скоростью $\omega = 30$ об./мин. Через 15 мин температуру понижали до $T = T_{\text{нас}} - 7^\circ\text{C}$. Далее температуру раствора-расплава снижали с нарастающим темпом $1\text{--}3^\circ\text{C}/\text{сут}$, так чтобы скорость роста кристаллов не превышала 0.5 мм/сут. Рост продолжался 9–10 дней. После завершения процесса роста держатель с кристаллами поднимали над поверхностью раствора-расплава и охлаждали до комнатной температуры со скоростью не более $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. В результате были получены кристаллы размером 5–7 мм.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$. Измерения намагниченности проводили в магнитном поле 0.1 Тл, направленном вдоль c -оси ($M_{\parallel}(T)$) и в базисной плоскости вдоль a -оси второго порядка ($M_{\perp}(T)$). Видно, что, несмотря на замещение магнитных ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Sc^{3+} , соединение все еще сохраняет дальний магнитный порядок с температурой Нееля $T_N = 21$ К. Это меньше, чем в чистом $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($T_N = 31$ К [3]). Наличия такого количества ионов Sc^{3+} недостаточно для перехода в парамагнитное состояние.

В парамагнитной области намагниченность изотропна и подчиняется закону Кюри–Вейса. Экспериментально найденная парамагнитная температура Кюри оказалась равна $\theta = -113$ К, что меньше, чем для $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\theta = -131$ К [6, 7]). Отрицательный знак говорит о том, что в соединении имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие. Видно, что величина парамагнитной температуры Кюри также уменьшилась. Это указывает на антиферромагнитное взаимодействие ионов Sm^{3+} с ближайшими ионами железа Fe^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута выращены монокристаллы $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$, исследованы их магнитные

свойства. Обнаружено, что соединение сохраняет дальний магнитный порядок. Определены температура Нееля $T_N = 21$ К и парамагнитная температура Кюри $\theta = -113$ К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке совместного гранта № 18-42-240011_а Российского фонда фундаментальных исследований и Фонда научно-технической поддержки правительства Красноярского края.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hinatsu Y., Doi Y., Ito K. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 438.
2. *Звездин А.К., Кротов С.С., Кадомцева А.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. V. 81. № 6. P. 335.
3. *Liang K.-C., Chaudhury R.P., Lorenz B. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 180417(R).
4. *Бегунов А.И., Демидов А.А., Гудим И.А., Еремин Е.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 9. С. 611.
5. *Волков Н.В., Гудим И.А., Еремин Е.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 2. С. 72.
6. *Мухин А.А., Воробьев Г.П., Иванов В.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. № 5. С. 305.
7. *Демидов А.А., Волков Д.В., Гудим И.А. и др.* // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. № 5. С. 922.