

# ПРЕДЕЛ РАСТВОРИМОСТИ И МИКРОСТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (R = Gd–Ho)

© 2024 г. М. Е. Ворончихина<sup>1</sup>, А. В. Матасов<sup>2</sup>, В. Ю. Иванов<sup>1</sup>\*, Л. Д. Исхакова<sup>3</sup>, А. М. Кузьменко<sup>1</sup>, М. А. Сысоев<sup>4</sup>, А. А. Мухин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, ул. Краснознаменная, 14, стр. 1, Москва, 111250 Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики им. Е. М. Дианова, ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

\*e-mail: ivanov@ran.gpi.ru

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 18.06.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методами рентгенофазового анализа и аналитической электронной микроскопии изучены образцы монокристаллов и керамических твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с R = Gd–Ho в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.4$  (по исходной шихте) с целью определения предела растворимости редкоземельных элементов в структуре лангасита. Твердые растворы на основе структуры лангасита преобладают вплоть до максимальных концентраций, однако при  $x \geq 0.15$  в случае Ho и  $x \geq 0.2$  в случае Tb начинают выпадать примесные фазы со структурами граната  $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  и типа  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Монокристаллы лангаситов с замещением La на Tb, Dy или Ho до  $x = 0.05$ , а Gd до  $x = 0.2$  имеют однородную структуру, однако при  $x > 0.1$  в кристаллах  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  возникают вкрапления паразитных фаз с указанными выше структурами. Кривые намагничивания кристаллов  $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (R=Ho и Tb), измеренные при 1.85–2 К, проявляют сильную магнитокристаллическую анизотропию, причем магнитный момент, рассчитанный на ион  $\text{R}^{3+}$ , оказывается приблизительно одинаковым для всех изученных концентраций тяжелого редкоземельного элемента. Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $x \leq 0.2$ ) и  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $x \leq 0.3$ ) в диапазоне  $T = 77\text{--}700$  К при частотах  $f = 1$  кГц–1 МГц. Обнаружена релаксация дебаевского типа с энергией активации около 2 эВ.

**Ключевые слова:** монокристалл, керамика, лангасит, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, намагниченность, диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0002337X24060115, EDN: MRUTCQ

## ВВЕДЕНИЕ

Структура соединений типа  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  (пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ), к которой относятся исследуемые лангаситы  $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , где R – редкоземельный элемент (РЗЭ), впервые была расшифрована в работах Милля с соавторами [1, 2]. В настоящее время известно более сотни соединений, принадлежащих к данному типу. Помимо практического интереса к классу лангаситов, связанного с их пьезоэлектрическими, лазерными и люминисцентными свойствами [2–5], ряд их представителей вызывает и повышенный научный интерес. Соединения  $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с магнитными РЗЭ (R = Pr, Nd) не

упорядочиваются вплоть до самых низких температур  $\sim 35$  мК [6, 7], тем не менее в них может наблюдаться магнитоэлектрический эффект: индуцированная магнитным полем электрическая поляризация. Этот эффект наблюдался в  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  [8] и легированном гольмием лангасите  $\text{La}_{2.957}\text{Ho}_{0.043}\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  [9]. Эффект обусловлен допускаемым симметрией магнитоэлектрическим взаимодействием в локальных низкосимметричных (C2) позициях РЗЭ.

Кристаллическая структура лангаситов устойчива только для легких РЗЭ (La, Nd, Pr [10]). Для РЗЭ, начиная с Sm, галлосиликаты неизвестны. В систе-

ме  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS) имеет узкую область существования [11], и вблизи стехиометрического состава LGS при охлаждении могут кристаллизоваться  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и соединения со структурой апатита, включая  $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ . Наиболее совершенные монокристаллы LGS выращивают главным образом методом Чохральского [12–16]. В серии работ [12–15] данным методом были выращены кристаллы LGS, активированные катионами  $R = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ . Лазерные монокристаллы с высокими оптическими характеристиками получены для составов  $\text{La}_{2.97}\text{R}_{0.03}\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . Методом зонной плавки с оптическим нагревом выращены кристаллы  $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  [17]. Методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств оксидов было синтезировано соединение семейства лангаситов состава  $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.63}\text{Al}_{2.3}\text{SiO}_{14}$  [18], в котором в качестве примесных были обнаружены фазы со структурой граната  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (5.8 мас. %) и со структурой апатита  $\text{Sm}_{4.66}\text{O}(\text{SiO}_4)_3$  (5.5 мас. %).

Таким образом, в имеющихся работах по выращиванию монокристаллов и твердофазному синтезу лангаситов отсутствуют точные сведения об областях образования твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с РЗЭ, обладающими большими магнитными моментами ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ). В таких соединениях можно было бы ожидать значительных магнитоэлектрических эффектов.

Целью данной работы являлось определение предела растворимости тяжелых РЗЭ в структуре LGS как в монокристаллах, так и в керамических образцах. Для этого методом зонной плавки с оптическим нагревом были выращены монокристаллы на основе  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с частичным замещением лантана тяжелыми РЗЭ. Сведения о выращивании данным методом замещенных тяжелыми РЗЭ LGS в литературе отсутствуют. Также были изготовлены керамические образцы чистого лангасита и две серии замещенных составов:  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  и  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с разными концентрациями замещающих ионов ( $x$  от 0.05 до 0.4).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез заготовок для роста кристаллов и проведения рентгенографических исследований осуществлялся методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии на воздухе в камерной печи СНОЛ 12/16. В качестве исходных компонентов использовали оксиды лантана, галлия, кремния, гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия, взятые в стехиометрических пропорци-

ях. Гомогенизация смесей проводилась перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 30 мин. Гомогенизированные смеси подвергали 2-кратному обжигу с выдержкой при температуре  $1400^\circ\text{C}$  2 ч, нагрев до выдержки и охлаждение образцов после выдержки длились 2 ч.

Из измельченных продуктов обжига с добавлением 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта в качестве связующего формировались цилиндрические таблетки под одноосным давлением 15 МПа при помощи гидравлического пресса. Образцы спекали в камерной печи при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с охлаждением в условиях выключенной печи. В результате были получены керамические образцы  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  и  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с  $x$  от 0 до 0.4 с шагом 0.05 в виде цилиндрических таблеток диаметром 10 и толщиной 1–2 мм. Образцы  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ) спекали дополнительно при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Для проведения электрофизических исследований на поверхности полученных таблеток были нанесены электроды путем вжигания серебрянодержащей пасты.

Кристаллы  $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Ho}$ ) выращивались методом зонной плавки с оптическим нагревом из цилиндрических керамических заготовок диаметром 8 и длиной 100 мм [17]. Рост проводился на воздухе со скоростью 2–3 мм/ч с использованием в качестве затравки промышленных кристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , выращенных в АО “Фомос-Материалы”.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) и порошка кристаллов  $\text{NaCl}$  в качестве внутреннего эталона. Для обработки рентгеновских дифрактограмм, а также расчета параметров кристаллической решетки использовались программы WinScaler и Celref. Выборочные рентгенограммы, характеризующие основные особенности фазового состава замещенных лангаситов, были зарегистрированы при съемке без внутреннего стандарта с использованием дифрактометра D2Phaser.

Микроструктуру кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 5910-LV (JEOL), их элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с использованием аналитической системы AZtecENERGY (производство Oxford Instruments). На основании полученных данных о количественном содержании Ga, Si, R и O в фазах определялся их химический со-

**Таблица 1.** Данные о составе выращенных монокристаллов  $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$ 

№	x по закладке	Состав кристалла	Содержание, ат.%				
			O	Si	La	Ga	R
1	0.2	$(La_{0.81}Gd_{0.19})_3Ga_5SiO_{14}$	60.90	4.58	21.09	10.88	2.55
2	0.05	$(La_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}$ *	60.76	3.79	21.54	13.29	0.62
3	0.1	$(La_{0.924}Tb_{0.076})_3Ga_5SiO_{14}$	60.78	3.90	21.58	12.69	1.04
4	0.2	$(La_{0.85}Tb_{0.15})_3Ga_5SiO_{14}$	60.90	4.51	21.16	11.42	2.01
5	0.2	$(La_{0.84}Tb_{0.16})_3Ga_5SiO_{14}$	60.82	4.09	21.59	11.39	2.12
6	0.05	$(La_{0.96}Dy_{0.04})_3Ga_5SiO_{14}$	60.84	4.19	21.49	12.93	0.55
7	0.05	$(La_{0.96}Dy_{0.04})_3Ga_5SiO_{14}$	60.89	4.47	21.22	12.88	0.54
8	0.05	$(La_{0.964}Ho_{0.036})_3Ga_5SiO_{14}$ *	60.85	4.27	21.20	13.19	0.50

Примечание. Номера 4 и 6 соответствуют ПРЭ вдоль кристалла, 5 и 7 – поперек кристалла.

\*Результаты анализа отдельных областей кристалла (усреднение по данным не менее 7 измерений).

став. Изучались как профили распределения элементов (ПРЭ) в продольном и поперечном направлениях, так и результаты анализа различных участков кристалла. Образцы для анализа вырезали из средней части монокристаллической булы, полировали, на поверхность образца наносили токопроводящую углеродную пленку. Величины погрешностей в определении элементов не превышали для La, Ga, Gd, Tb, Ho, Si и O 0.11, 0.10, 0.10, 0.09, 0.06, 0.03 и 0.14 мас. % соответственно.

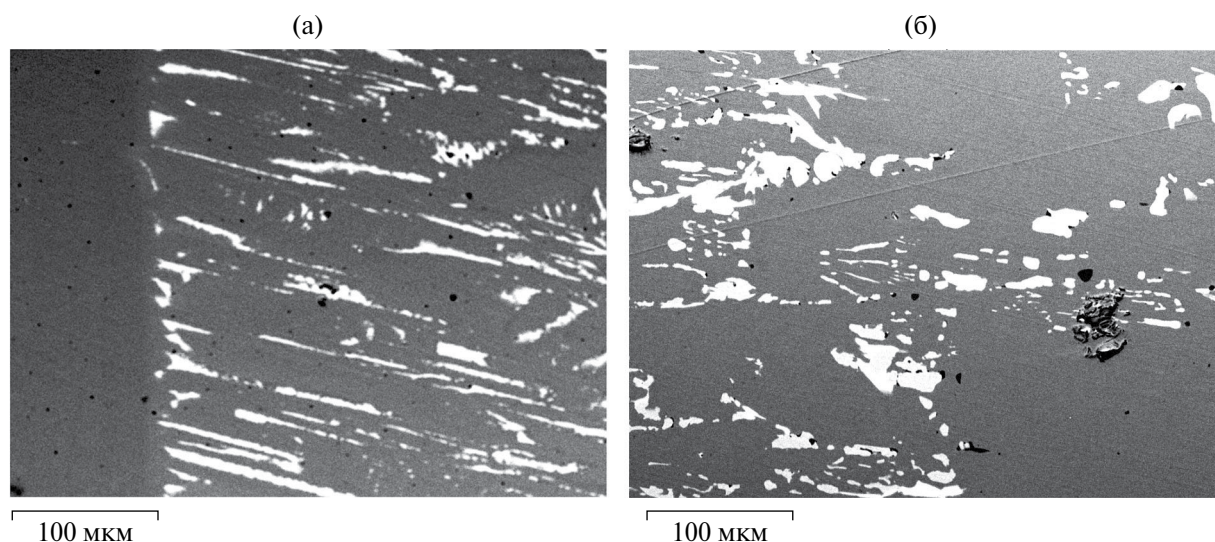
Намагниченность измерялась на установке MPMS-5 (QUANTUM DESIGN). Измерения температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  твердых растворов в диапазонах  $T = 77-700$  К и  $f = 1$  кГц–1 МГц

были проведены измерителем иммитанса E7-30 (МНИПИ, Белоруссия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведены результаты элементного анализа монокристаллов в лангаситной и примесных фазах и определенные на основе РФА керамических и монокристаллических образцов пределы растворимости РЗЭ Tb и Ho в структуре лангасита, а также даны примеры проявления их магнитных и диэлектрических свойств.

**Микроструктурные и рентгенофазовые исследования.** В табл. 1 приведены результаты определения состава монокристаллов лангасита, допированных Gd, Tb, Dy и Ho. При исследовании ПРЭ состав



**Рис. 1.** СЭМ-изображения (Z-контраст) периферийных участков монокристаллов  $(La_{0.86}Tb_{0.14})_3Ga_5SiO_{14}$  с включениями примесных фаз (светлые участки).

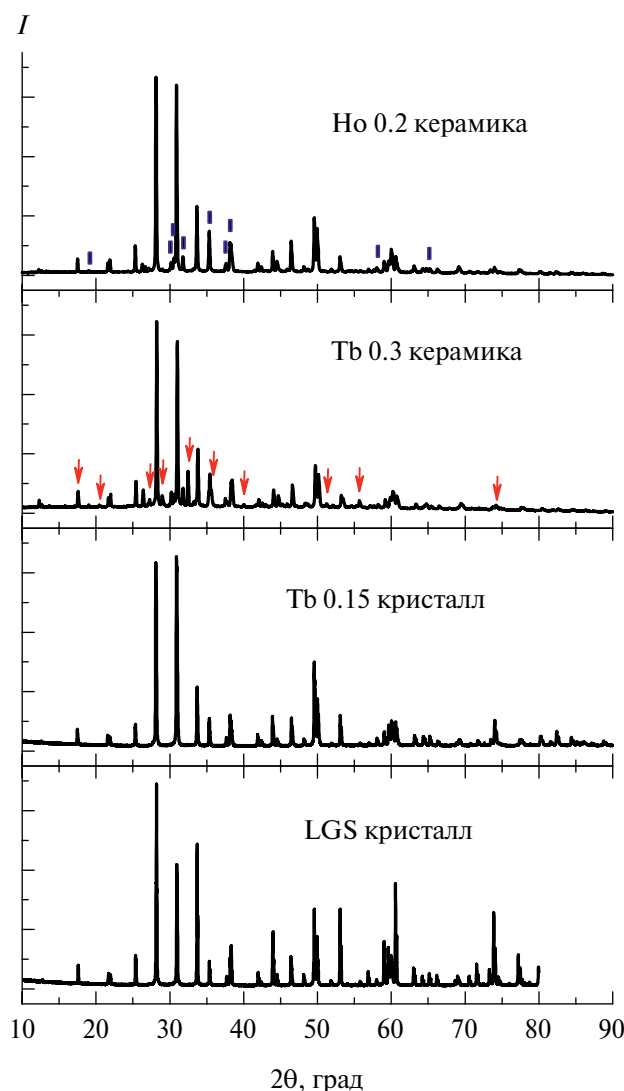
усредняли по измерениям для 100 и более точек. При анализе определенных областей кристалла усреднение проводилось по данным не менее 7 измерений.

Наибольшая концентрация замещающего РЗЭ найдена в кристаллах с гадолинием. Анализ ПРЭ в кристалле ( $x = 0.2$  по закладке) показал равномерное распределение Gd при его средней концентрации 2.55 ат. %, что соответствует составу  $(La_{0.81}Gd_{0.19})_3Ga_5SiO_{14}$ .

С уменьшением ионного радиуса РЗЭ в микроструктуре кристаллов на его периферийных участках появляются зоны с образованием примесных фаз. Кристаллы с тербием выращены с его раз-

личным содержанием вплоть до  $x = 0.2$  по номинальной закладке. При  $x \leq 0.1$  кристаллы отличались гомогенностью состава. При  $x = 0.05$  состав соответствовал формуле  $(La_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}$ , при  $x = 0.1$  –  $(La_{0.924}Tb_{0.076})_3Ga_5SiO_{14}$ . С увеличением содержания Tb в исходной шихте до  $x = 0.2$  в кристаллах наблюдались включения примесных фаз (рис. 1). В гомогенной области одного из кристаллов (рис. 1а, темно-серый участок слева) его состав соответствовал  $(La_{0.86}Tb_{0.14})_3Ga_5SiO_{14}$ . Можно заключить, что состав гомогенной части кристалла довольно стабилен. В периферийной части кристалла (светлые микрообласти на рис. 1а, 1б) были выявлены 2 типа примесных фаз. Анализ состава основного типа включений показал, что соотношение элементов в них  $(La+Tb) : (Ga+Si) : O = 3.06 : 4.93 : 12.01$  близко к стехиометрии граната  $R_3Ga_5O_{12}$ . С учетом этого состав примесной фазы можно представить как  $(La_{0.15}Tb_{0.85})(Ga_{0.99}Si_{0.01})_5O_{12}$ . Фаза граната  $Sm_3Ga_5O_{12}$  в качестве примесной найдена в [18] при твердофазном синтезе лангасита  $Sm_3Ga_{2.63}Al_{12.37}SiO_{14}$ . Помимо примеси граната в исследуемом образце имелось незначительное количество фазы, в составе которой содержалось (ат. %): 14.73 La, 8.12 Tb, 2.25 Ga, 12.42 Si и 62.48 O. Если суммировать концентрации входящих в состав фазы катионов  $C_{La+Tb+Ga} = 25.09$ , то атомное содержание элементов в ней близко к теоретическому в силикатах  $R_2SiO_5$ , равному (ат. %): 25 R; 12.5 Si и 62.5 O. В охарактеризованных как примесные к LGS фазах со структурой апатита  $Sm_{4.66}O(SiO_4)_3$  [18] и крайнего представителя этого ряда  $La_{14}Si_9O_{39}$  [11] атомные соотношения R : Si : O равны соответственно 22.55 : 14.52 : 62.92 и 22.58 : 14.52 : 62.90. Таким образом, в соответствии с данными ЭДРС, состав второй примесной фазы в исследованных кристаллах ближе к  $R_2SiO_5$ , чем к фазам со структурой апатита. Кристаллы  $R_2SiO_5$ , где R = La–Tm, принадлежат к структурному типу  $Gd_2SiO_5$  (пр. гр.  $P_21/c$ ), для силикатов иттрия и РЗЭ от Dy до Lu известны две моноклинные модификации, а  $Sc_2SiO_5$  кристаллизуется лишь в структурном типе  $(M,Fe)_2PO_4F$  (B-тип, пр. гр.  $C2/c$ ) [19].

Строение фаз  $R_{2-x}Y_xSiO_5$  рассмотрено в [20]. Соединения  $R_2SiO_5$  образуются при изменении размеров катионов в широких пределах. Образование твердого раствора состава  $(La_{0.59}Tb_{0.32}Ga_{0.09})_2SiO_5$  в качестве примеси при выращивании кристаллов номинального состава  $(La_{0.8}Tb_{0.2})_3Ga_5SiO_{14}$  представляется вполне вероятным.



**Рис. 2.** Дифрактограммы монокристаллов чистого лангасита; лангасита, легированного тербием ( $x = 0.15$ ); и керамики  $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$  с R = Tb ( $x = 0.3$ ) и Ho ( $x = 0.2$ ).

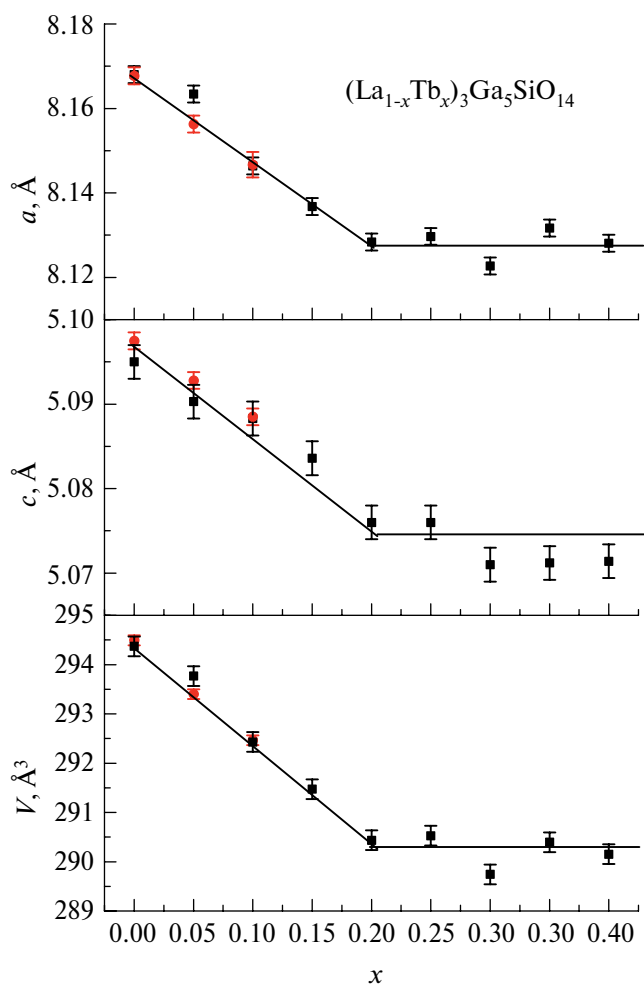


Рис. 3. Параметры решетки  $(La_{1-x}Tb_x)_3Ga_5SiO_{14}$ , рассчитанные по данным РФА, для образцов керамики (черные символы) и монокристаллов (красные символы).

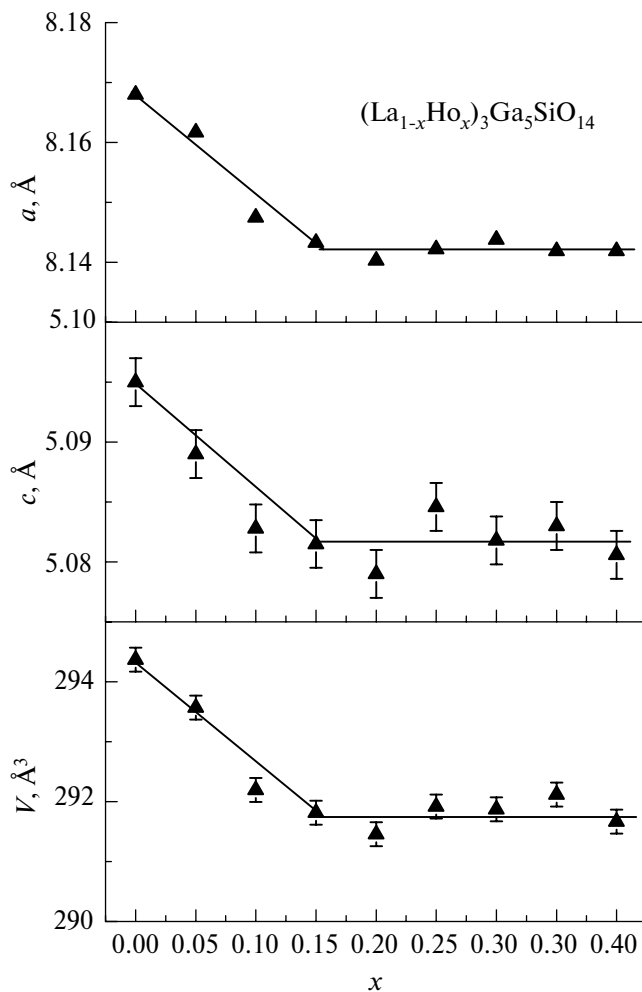


Рис. 4. Параметры решетки образцов керамики  $(La_{1-x}Ho_x)_3Ga_5SiO_{14}$ .

В кристаллах, легированных Dy и Ho с номинальной концентрацией  $x = 0.05$ , по данным ЭДРС, соотношение РЗЭ и La оказалось меньше номинального. Так, для Dy-кристалла его состав в центральной гомогенной части соответствовал  $(La_{0.96}Dy_{0.04})_3Ga_5SiO_{14}$ , в случае кристалла с гольмием —  $(La_{0.964}Ho_{0.036})_3Ga_5SiO_{14}$ . В работах [11–15] показано, что при выращивании монокристаллов замещенного лангасита коэффициент распределения тяжелых РЗЭ меньше 1. Аналогичная картина наблюдалась и в исследованных нами монокристаллах лангасита.

На рис. 2 приведены выборочно рентгенограммы образцов разного состава. При небольших концентрациях  $x$  — в образцах  $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$  до  $x = 0.1$  ( $R = Ho$ ) и до  $x = 0.15$  (для  $R = Tb$ ) — основная кристаллическая фаза имеет структуру лангасита. С уве-

личением концентрации замещающих ионов увеличивается доля примесных фаз. Основной из них является фаза со структурой граната, что показано на примере образца Tb-замещенного лангасита, полученного твердофазным синтезом из шихты с  $x = 0.3$  (соответствующие рефлексы отмечены красными стрелками). Уточненный параметр кубической решетки гранатной фазы  $a = 12.3442(1) \text{ \AA}$  близок к параметру решетки граната  $Tb_3Ga_5O_{12}$   $a = 12.3474 \text{ \AA}$  (PDF Card 88-575). При дальнейшем росте  $x$  до 0.4 количество фазы граната возрастает. Аналогичная картина — образование фазы со структурой граната — наблюдается и в Ho-замещенных лангаситах. Исключение составил лишь образец керамики, полученный из шихты с  $x = 0.2$ , в котором в качестве примесной фазы присутствует оксид галлия (рефлексы отмечены на рис. 2 прямоугольниками). Следует отметить, что в неодно-

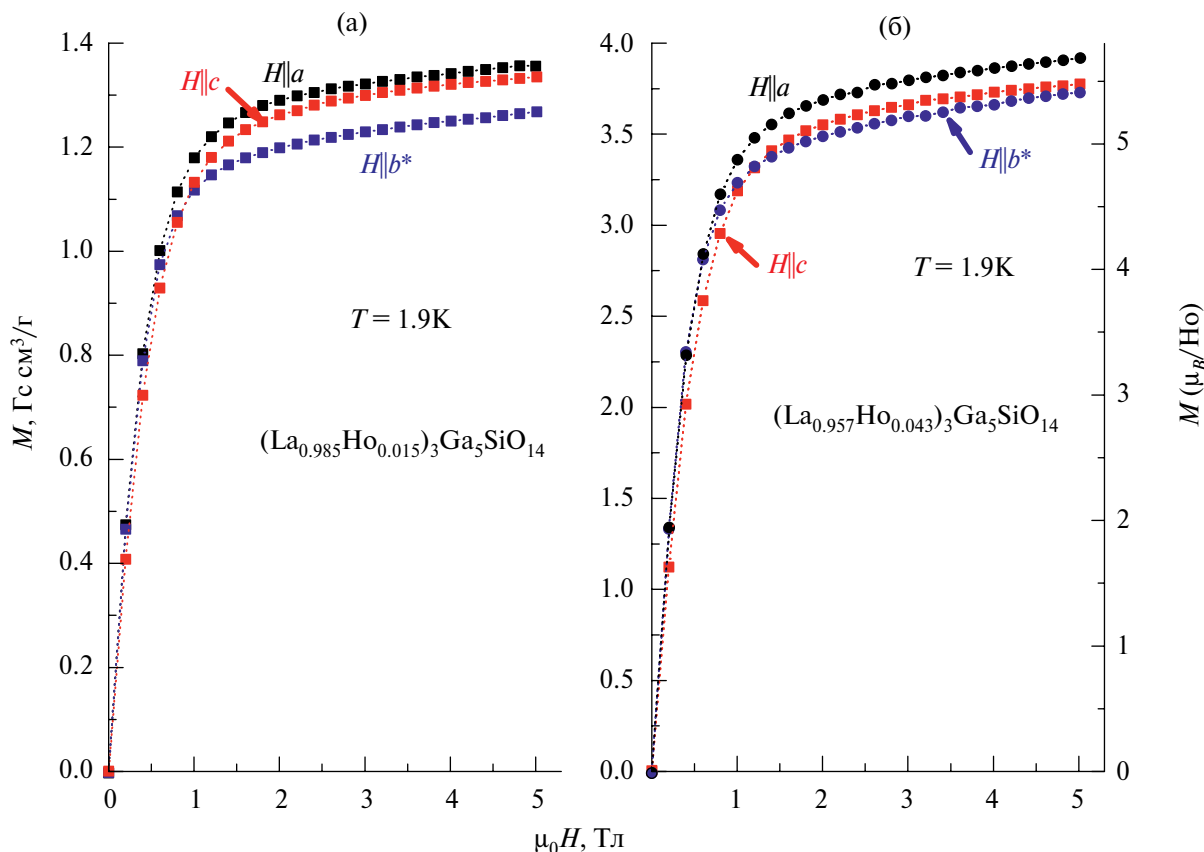


Рис. 5. Кривые намагничивания монокристаллов  $(La_{1-x}Ho_x)_3Ga_5SiO_{14}$  вдоль осей  $a$  и  $c$  при  $T = 1.9$  К для  $x^* = 0.015$  (а) и  $0.043$  (б).

фазных образцах помимо фазы граната присутствуют в незначительных количествах и другие соединения. На рентгенограммах они проявляются несколькими слабыми рефлексами, и идентифицировать их не удалось.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости уточненных по данным РФА параметров решетки фазы лангасита от  $x$  в шихте для синтеза. Видно, что зависимость параметров и объема элементарной ячейки фазы со структурой лангасита от состава шихты при  $x$  до  $\sim 0.2$  близка к линейной. При дальнейшем увеличении  $x$  эти величины в пределах точности эксперимента перестают зависеть от состава шихты. Величина  $x$  данного перехода соответствует пределу растворимости РЗЭ, замещающих в структуре  $La_3Ga_5SiO_{14}$  лантан. Этот предел растворимости составляет для гольмия  $\sim 0.15$ , а для тербия  $\sim 0.2$ . Величины параметров однофазных монокристаллических и керамических образцов  $(La_{1-x}Tb_x)_3Ga_5SiO_{14}$  совпадают (рис. 3).

**Магнитные и диэлектрические свойства  $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$  ( $R = Ho, Tb$ ).** Проведенные на выращенных монокристаллах магнитные изме-

рения обнаружили сильную магнитокристаллическую анизотропию при низких температурах и, кроме того, послужили хорошим дополнительным критерием для определения истинной концентрации  $x^*$  замещающего лантан тяжелого РЗЭ. В качестве примеров, иллюстрирующих одинаковое магнитное поведение кристаллов  $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$  ( $R = Ho, Tb$ ), взятых из средней части булы, на рис 5а и 5б приведены кривые намагничивания для  $R = Ho$  в единицах  $G\text{ см}^3/\text{г}$  и в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) на ион  $Ho^{3+}$  [9, 21].

Концентрация гольмия в первом кристалле, выращенном Миллем методом Чохральского, была определена по флуоресцентному анализу и составляла  $x^* \sim 0.015$  (заложено было  $x = 0.03$ ). Намагниченность второго образца, выращенного методом зонной плавки, была по всем кристаллографическим направлениям примерно в 1.9 раз выше, что соответствует  $x^* = 0.043$ . Это значение находится в разумном согласии с приведенным в табл. 1  $x^* = 0.036$ , учитывая погрешности определения концентраций в обоих методах. Для теоретического описания полевых, угловых и тем-

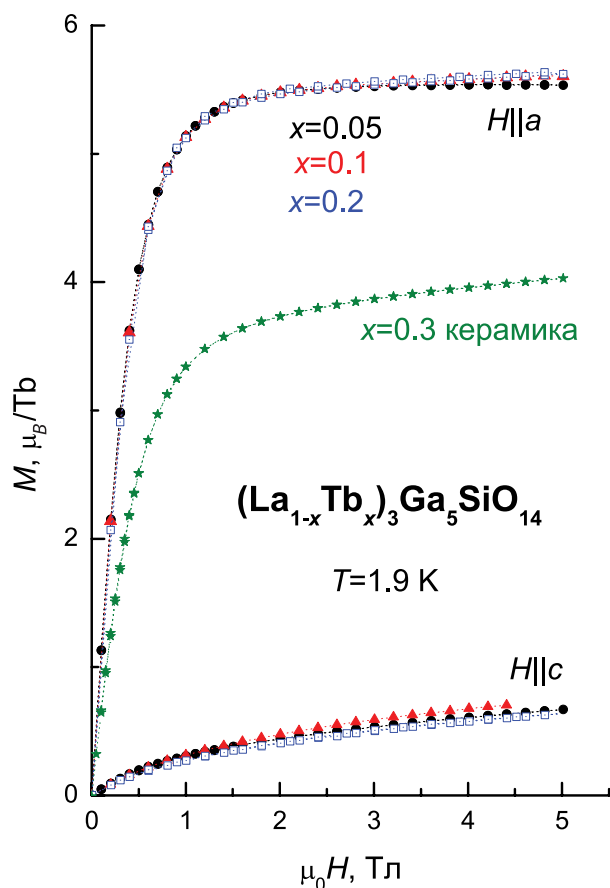


Рис. 6. Кривые намагничивания кристаллов  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  вдоль осей  $a$  и  $c$  и керамического образца с  $x = 0.3$  при  $T = 1.9$  К.

пературных зависимостей намагниченности (будут опубликованы в отдельной работе) для обоих составов бралось одно значение магнитного момента иона  $\text{Ho}^{3+}$   $9.4 \mu_B$  для основного состояния (квазидублет) в кристаллическом поле.

В случае замещения тербием величины намагниченности при низких температурах для кристаллов с номинальными концентрациями  $x = 0.2, 0.1$  и  $0.05$  соотносятся приблизительно как  $3 : 2 : 1$ . Принимая концентрацию  $x = 0.05$  за истинную  $x^*$ , для состава с  $x = 0.1$  истинная концентрация  $x^* = 0.1$  оказывается несколько больше, чем приведенная в табл. 1  $x^* = 0.076$  (впрочем, на другом кристалле результат ЭДРС –  $x^* = 0.087$ , что ближе к значению  $x^* = 0.1$  по магнитным измерениям). Для образца с  $x = 0.2$  получено практически полное согласие магнитных данных и ЭДРС. На рис. 6 приведены кривые намагничивания допированных тербием лангаситов вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  при  $T = 1.9$  К, а также кривая намагничивания керамического образца с  $x = 0.3$  в единицах  $\mu_B/\text{Tb}$ .

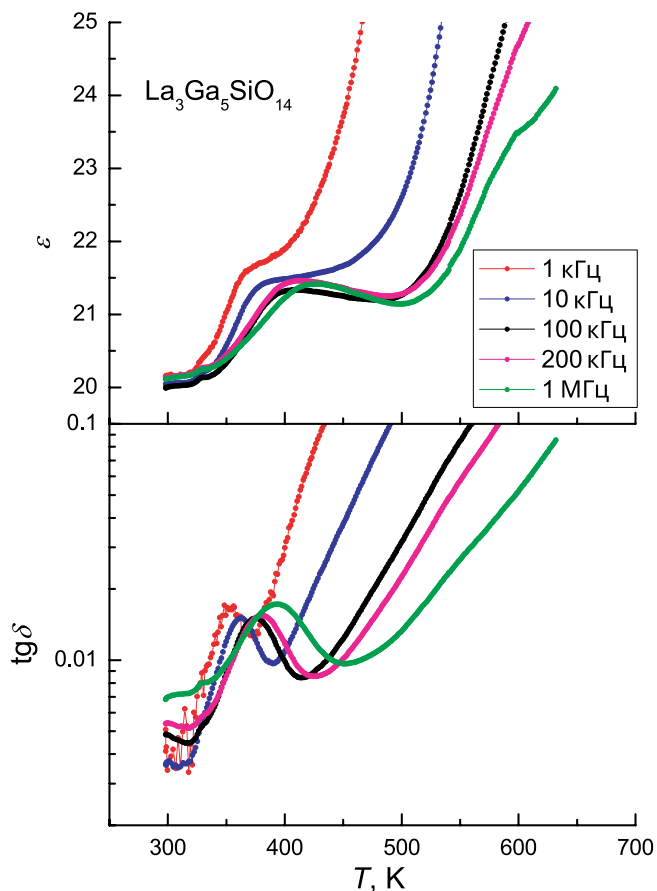
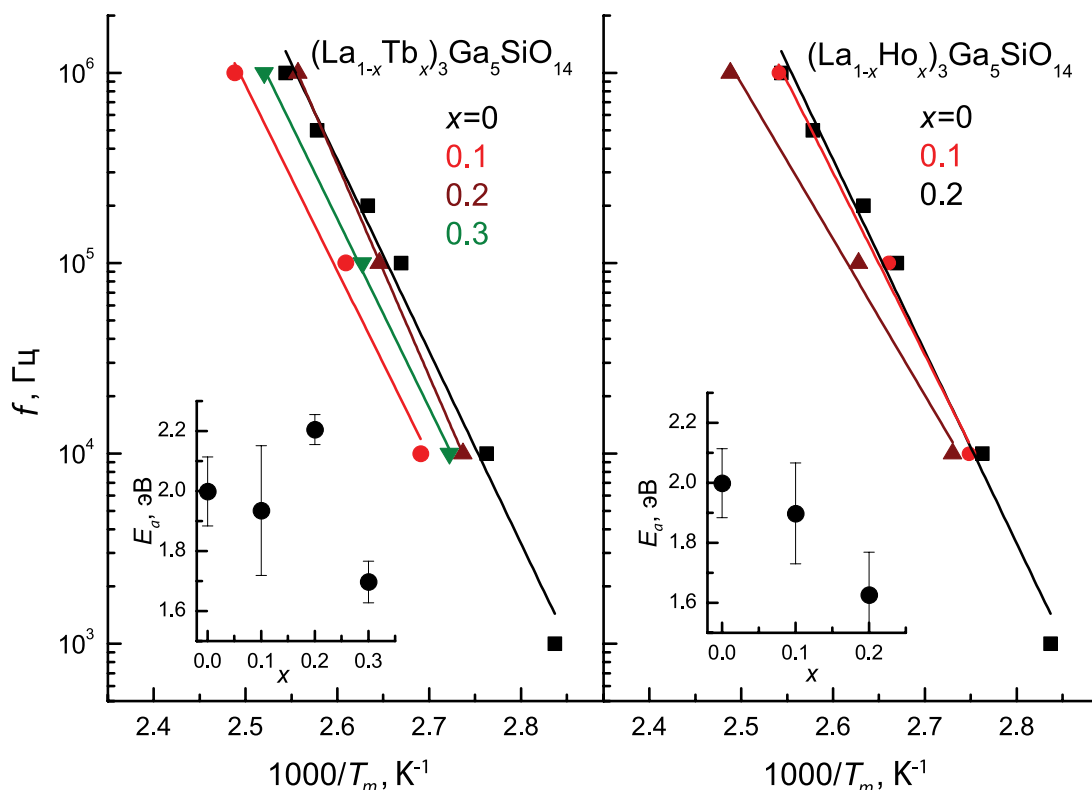


Рис. 7. Температурно-частотные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  керамического образца  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ .

Видно, что кривые намагничивания вдоль соответствующих направлений для всех трех составов совпадают, а кривая намагничивания керамики примерно соответствует усредненной по всем направлениям намагниченности монокристалла. В теоретическом моделировании для всех составов использовано единое значение магнитного момента иона  $\text{Tb}^{3+}$   $8.25 \mu_B$  для основного квазидублета в кристаллическом поле.

Нами выполнены также исследования температурно-частотных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$  керамических твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}(\text{Ho}, \text{Tb})_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  в криостате при  $T = 77-300$  и в печи при  $T = 300-650$  К в диапазоне частот  $f = 1$  кГц–1 МГц. С понижением температуры наблюдался рост диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , который обусловлен известным возрастанием  $c$ -компоненты проницаемости лангаситов при низких температурах из-за смягчения фонона [22],



**Рис. 8.** Зависимости частоты релаксации от обратной температуры для керамических образцов  $(La_{1-x}(Ho,Tb)_x)_3Ga_5SiO_{14}$ : точки соответствуют максимумам на  $\text{tg}\delta(T)$  (рис. 7), прямые линии – результаты аппроксимации наблюдаемой релаксации по формуле Аррениуса; на вставках концентрационные зависимости энергии активации.

но проявляющийся в керамических образцах заметно слабее вследствие усреднения по ориентациям зерен (на рис. 7 эта область температур не показана). Тем не менее это является свидетельством существования во всех исследованных образцах лангаситной фазы. При этих температурах никакие особенности в поведении диэлектрической проницаемости не проявлялись, однако при  $T > 300$  К на температурных зависимостях  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  обнаружены характерные особенности (перегибы и максимумы), температуры которых растут с ростом частоты (рис. 7). Это свидетельствует о проявлении в диэлектрической проницаемости релаксационных вкладов дебаевского типа  $\sim \Delta\epsilon / (1 - if/f_D)$ , где  $\Delta\epsilon$  – их вклад в статическую проницаемость, а  $f_D = f_0 \exp[-E_a/(kT)]$  – релаксационная частота, которая приблизительно соответствует максимуму на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$ . Наблюдаемая релаксация может быть связана с механизмом образования кислородных вакансий при увеличении температуры, который рассматривался в диапазоне температур 400–800°С в работе [23]. Также наблюдаемая релаксация может быть связана с дипольной релаксацией [24].

Уравнение Аррениуса было использовано для расчета энергии активации релаксационного процесса  $E_a$  (вставки на рис. 8). Увеличение содержания гольмия в твердых растворах приводит к уменьшению энергии активации. При этом увеличение содержания тербия сначала приводит к увеличению энергии активации, а затем к ее уменьшению. Отсутствие прямой корреляции энергии активации с увеличением концентрации Tb может быть связано с дополнительным спеканием образцов  $(La_{1-x}Tb_x)_3Ga_5SiO_{14}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ), что могло привести к увеличению содержания вакансий кислорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований определены пределы растворимости для Tb- и Ho-замещенного лангасита на керамических образцах:  $0.15 \pm 0.02$  для Ho и  $0.20 \pm 0.02$  для Tb. По данным РФА, при небольших концентрациях РЗЭ основная кристаллическая фаза имеет структуру лангасита, увеличение концентрации повышает долю выпадающих паразитных фаз, которые идентифицированы как гранаты  $Ho_3Ga_5O_{12}$  или  $Tb_3Ga_5O_{12}$ ,



частично замещенные лантаном, а также соединение типа  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , в котором лантан частично замещен на галлий и гольмий (тербий).

Монокристаллы лангаситов с низким уровнем замещения La на Tb, Ho и Dy ( $x = 0.05$ ) имеют однородную структуру, но содержание в них РЗЭ меньше по сравнению с заложенным из-за оттеснения легирующего РЗЭ в раствор на границе кристаллизации. В случае соединений  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , особенно при номинальной концентрации  $x = 0.2$ , начинают образовываться примесные фазы, причем наряду с  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  регистрировались и фазы с существенным превышением содержания Si над Ga, предположительно структурного типа  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  с частичным замещением лантана на тербий и галлий.

Получены кривые намагничивания монокристаллических и керамических образцов  $(\text{La}_{1-x}(\text{Ho},\text{Tb})_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , подтвердившие образование лангаситной фазы при концентрациях тяжелого РЗЭ ниже и вблизи их предела растворимости. Это свидетельствует о пригодности монокристаллов со структурой лангасита с частичным замещением лантана тяжелыми РЗЭ для проведения детальных физических исследований. Следует, однако, иметь в виду, что по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ предел растворимости уменьшается. Более того, для получения высококачественных кристаллов, свободных от примесных фаз, желательно ограничиваться концентрациями ниже предела растворимости ( $x \sim 0.05-0.1$ ).

Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) и  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) в температурном диапазоне  $T = 77-700$  К и частотах  $f = 1$  кГц–1 МГц. Наблюдаемый с понижением температуры рост диэлектрической проницаемости свидетельствует о присутствии во всех исследованных образцах лангаситной фазы. При температурах выше комнатной обнаружена релаксация дебаевского типа, видимо, связанная с несобственными процессами релаксации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-42-05004).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mill B.V., Butashin A.V., Khodzhabagyan G.G., Belokoneva E.L., Belov N.V. Modified Rare-Earth Gallates with the Structure of  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1982. V. 264. № 6. P. 1395.
2. Mill B.V., Pisarevsky Y.V. Langasite-Type Materials: from Discovery to Present State // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium. Piscataway. Kansas City. Missouri. 2000. P. 133–144.
3. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
4. Sato J., Takeda H., Morikoshi H., Shimamura K., Rudolph P., Fukuda T. Czochralski Growth of  $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (RE=La, Pr, Nd) Single Crystals for the Analysis of the Influence of Rare Earth Substitution on Piezoelectricity // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191. № 4. P. 746–753. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00362-5)
5. Iwataki T., Ohsato H., Tanaka K., Morikoshi H., Sato J., Kawasaki K. Mechanism of the Piezoelectricity of Langasite Based on the Crystal Structures // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 10–11. P. 1409–1412. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00029-2)
6. Zhou H.D., Vogt B.W., Janik J.A., Jo Y.-J., Balicas L., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S., Wiebe C.R. Partial Field-Induced Magnetic Order in the Spin-Liquid Kagomé  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. № 23. P. 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.236401>
7. Zhou H.D., Wiebe C.R., Yo Y.J., Balicas L., Takano Y., Case M.J., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S. Nanoscale Freezing of the 2D Spin Liquid  $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . 2008. arXiv: 0808.2819
8. Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Mill B.V. Observation of the Magnetic Field Induced Ferroelectricity in Rare-Earth Langasites:  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  // Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism (1–5 July 2017). Moscow: M.V. Lomonosov Moscow State Univ., 2017. P. 663.
9. Weymann L., Bergen L., Kain T. et al. Unusual Magnetoelectric Effect in Paramagnetic Rare-Earth Langasite // npj Quant. Mater. 2020. V. 5. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00263-9>
10. ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe.
11. Wang S.-Q., Uda S. Phase Relations around Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) in the System  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in Air // J. Cryst. Growth. 2003. V. 250. P. 463–470. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02489-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02489-2)

12. Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lu M., Pan L., Guo S. Crystal Growth and Spectroscopic Properties of Er:La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Single Crystal // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 257. P. 141–145.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01411-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01411-8)
13. Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lu M., Pan L. Crystal Growth and Optical Properties of Dy:La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Single Crystals // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 263. P. 246–250.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.087>
14. Wang Z., Yuan D., Xu D., Lu M., Cheng X., Pan L., Shi X. Growth and Optical Properties of Eu<sup>3+</sup>-Doped La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Single Crystal // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 255. P. 348–352.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01269-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01269-7)
15. Wang Z., Yin Y., Yuan D. Optical Transitions in Ho<sup>3+</sup> Doped La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Crystals // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 436. P. 364–368.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.050>
16. Дудка А.П., Милль Б.В. Рентгеноструктурное исследование кристалла Nd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> при 295 и 90 К и структурная основа хиральности // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 5. С. 759–768.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476114050038>
17. Дудка А.П., Балбашов А.М. Рост и температурная эволюция атомной структуры кристаллов Pr<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> из семейства лангасита // *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 2. С. 223–228.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774520020054>
18. Zorko A., Bert F., Mendels P. et al. Quantum Tunneling in Half-Integer-Spin Kagome-Lattice Langasites. 2012. arXiv: 1210.8187
19. Iskhakova L.D., Ilyukhin A.B., Kutovoi S.A., Vlasov V.I., Zavartsev Y.D., Tarasov V.F., Eremina R.M. The Crystal Structure of New Quantum Memory Storage Material Sc<sub>1.368</sub>Y<sub>0.632</sub>SiO<sub>5</sub> // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2019. V. 75. P. 1202–1207.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229619010507>
20. Ogugua S.N., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M. The Dynamics of the Photoluminescence of Pr<sup>3+</sup> in Mixed Lanthanum Yttrium Oxyorthosilicate Hosts // *Sens. Actuators, B*. 2017. V. 250. P. 285–299.
21. Тихановский А.Ю., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А. Влияние локальной анизотропии редкоземельного иона на макроскопические магнитные свойства лангасита (La<sub>0.985</sub>Ho<sub>0.015</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> // *Докл. РАН. Физика, технические науки*. 2024. Т. 514. № 1–2. С. 34–39.  
<https://doi.org/10.31857/S2686740024010056>
22. Bergen L., Weymann L., Wettstein J., Kuzmenko A.M., Mukhin A.A., Mill B.V., Pimenov A., Constable E. Lattice Contributions to the Anisotropic Dielectric Response of Rare-Earth Langasites // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2021. V. 104. P. 024106.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.024106>
23. Fritze H., Tuller H.L., Borchard G., Fukuda T. High-Temperature Properties of Langasite // *MRS Online Proceedings Library*. 1999. V. 604. P. 65–70.  
<https://doi.org/10.1557/proc-604-65>
24. Bokov A. A., Ye Z. Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics // *J. Adv. Dielectrics*. 2012. V. 2. № 02. P. 1241010.  
<https://doi.org/10.1142/s2010135x1241010x>