

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

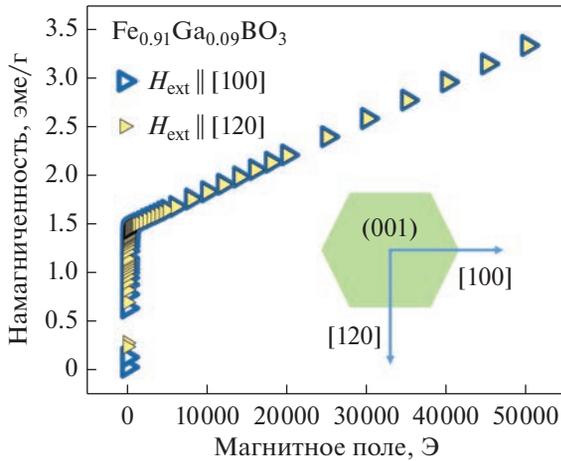


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные при температуре 300 К при приложении внешнего магнитного поля H_{ext} вдоль направлений [100] (синие треугольники) и [120] (желтые треугольники). На вставке схематически показано взаимное расположение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

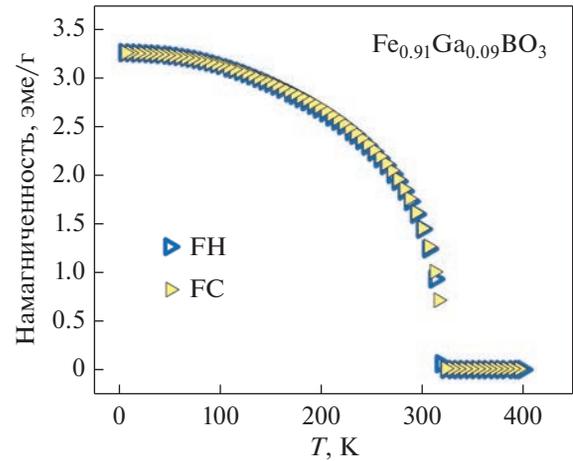


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах FH (синие треугольники) и FC (желтые треугольники).

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.

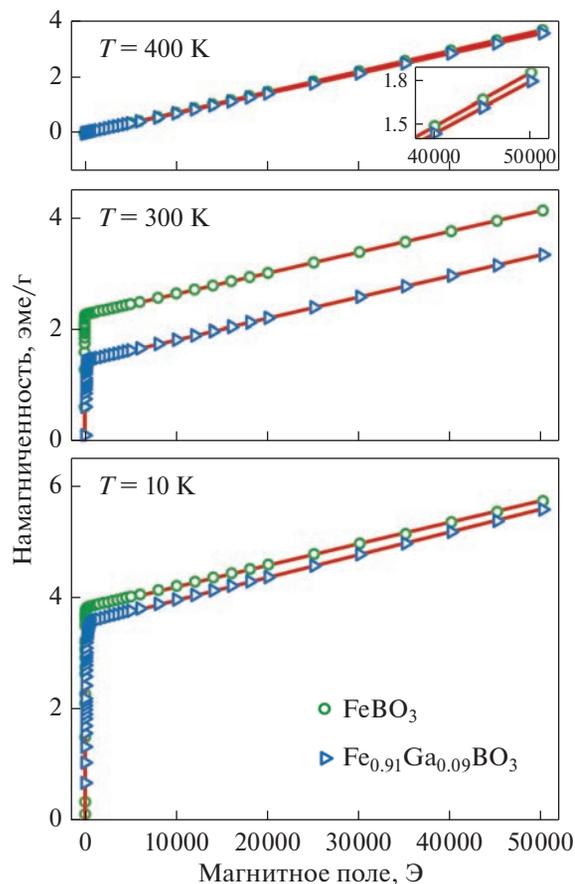


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные при различных температурах. Красными линиями показан результат моделирования.

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) эм/г при 10 К и 2.255(8) эм/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) эм/г при 10 К и 1.442(5) эм/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

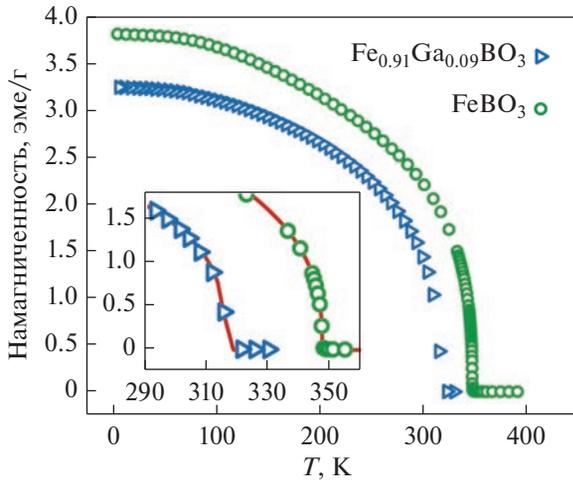


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э. На вставке показан результат аппроксимации высокотемпературного диапазона зависимости в соответствии с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