

УДК 537.622.6

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$, ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

© 2024 г. И. В. Яцык^{1,*}, Р. М. Еремина¹, Е. М. Мошкина², Р. Г. Батулин³, А. В. Шестаков⁴

¹ Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

² Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук», Москва, Россия

* E-mail: i.yatzyk@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Изучено кристаллообразование Fe-Ga оксидов и Fe-Ga-Cu боратов в многокомпонентной раствор-расплавной системе на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Из температурной зависимости и намагниченности спектров электронного спинового резонанса полученного монокристалла $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ определена температура Кюри — Вейсса ($\theta_{\text{CW}} = 289 \text{ K}$) и температура фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик $T_C = 288 \text{ K}$. В упорядоченной фазе наблюдаются линии спин-волнового резонанса в спектре магнитного резонанса.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, электронный спиновый резонанс, ферромагнетики, спин-волновой резонанс

DOI: 10.31857/S0367676524070195, EDN: PAAWOK

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды и бораты переходных металлов, в том числе содержащие катионы Cu, Fe и Ga, являются базовыми материалами и обладают значительным потенциалом прикладного использования, разнообразными свойствами и широкой вариативностью кристаллических структур. Важной особенностью таких соединений в отношении вышеупомянутых катионов (в частности, трехвалентных Fe^{3+} и Ga^{3+}) является существование, во многих случаях, непрерывного ряда твердых растворов. Замещение парамагнитного катиона Fe^{3+} диамагнитным Ga^{3+} позволяет в определенной степени контролировать свойства соединений изменяя катионное соотношение [1–14].

Среди железных и галлиевых оксидов может быть выделена область фазовой диаграммы, захватывающая переход от фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в фазу моноклинного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ путем последовательного замещения $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. Однако данный переход осуществляется не напрямую, а через ромбическую фазу $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. Ромбические $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ являются достаточно перспективными магнитоэлектрическими

мультиферроиками [8–12,14]. Магнитные и магнито-электрические свойства данных соединений в сильной степени зависят от концентрации x . Диапазон стабильности этой фазы в зависимости от концентрации: от $x = 0.6$ до $x = 1.2$ [9]. Данное соединение интересно и со структурной точки зрения: присутствует четыре неэквивалентные позиции, занятые катионами железа и галлия, причем, согласно разным источникам, в зависимости от способа приготовления образцов, изменяется и заселенность данных позиций катионами Fe/Ga, влияя на температуру ферромагнитного упорядочения [9].

Добавление двухвалентной подсистемы Cu^{2+} к Fe-Ga — содержащим системам позволяет значительно расширить спектр рассматриваемых структур и свойств соединений, которые также образуют непрерывный ряд Fe-Ga твердых растворов [15,16]. В частности, таковыми являются моноклинные людовигиты $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$, рассматриваемые с ростовой точки зрения в данной работе.

Ромбические $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и людовигиты $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ в своих структурах содержат по 4 неэквивалентные

катионные позиции, что влечет за собой возможность возникновения сложных вариантов магнитного упорядочения. Работа с твердыми растворами предполагает тщательный контроль катионного состава на стадии роста, осуществляемый посредством управления условиями получения образцов. В работе для обеспечения таких условий используется раствор-расплавный метод. Данный метод позволяет наблюдать одновременную кристаллизацию нескольких фаз (например, если речь идет о пересечении фазовой границы) без потери в качестве и размерах образцов, и допускает получение образцов с разным составом из одного и того же раствора-расплава с помощью последовательных добавок [17, 18]. Правильный выбор растворителя позволяет выстроить в раствор-расплавной системе промежуточные химические связи (между компонентами растворителя и растворимого), способствующие контролю состава кристалла [18].

Данная работа представляет результаты исследования магнитных свойств ромбического $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$, полученных при изучении фазообразования в многокомпонентной раствор-расплавной системе на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при кристаллизации Fe-Ga оксидов и боратов, методами электронного спинового резонанса (ЭСР) и магнитометрии.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения ростовых экспериментов в данной работе использовался раствор-расплавный метод. Растворы-расплавы готовились в платиновом тигле ($V = 100 \text{ см}^3$) при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ путем последовательного сплавления компонентов раствор-расплавной системы. Приготовленные растворы-расплавы выдерживались в течение 3 часов при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$. Затем оценивалось кристаллообразование и изучалась последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз (ВТКФ). После поисковой стадии, для выращивания монокристаллических образцов, температура в печи сначала снижалась быстро, со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{час}$ до стартовой температуры $T_{\text{старт}} = (T_{\text{нас}} - 5)^\circ\text{C}$, далее медленно, со скоростями $1\text{--}4^\circ\text{C}/\text{сутки}$. После окончания этапа роста, выросшие монокристаллы отделялись от остатков раствора-расплава травлением в 20 %-ном водном растворе азотной кислоты HNO_3 .

Измерения спектров ЭСР кристалла $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, имеющего форму иголки с размерами $3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}$, были проведены на спектрометре фирмы Varian E-12 X (диапазон 9.4 ГГц) оборудованный резонатором ER4131VT с азотным продувом и возможностью изменения температуры от 300 и до 700 К. Угловые зависимости спектров ЭСР были измерены на спектрометре Bruker ER200 SRC (EMX/plus) на частоте 9.4 ГГц . Спектры ЭСР регистрировались в диапазоне температур от 294 до 448 К.

Намагниченность измерялась на приборе PPMS-9 в диапазоне температур от 10 до 300 К в режимах

охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в режиме охлаждения в поле (FC). Петли магнитного гистерезиса измерялись в диапазоне полей до 5 Тл.

Для уточнения стехиометрической формулы монокристалла использовался метод рентген-флуоресцентного анализа (РФА), выполненный на приборе Bruker S2 Ranger.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСТВОР-РАСПЛАВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ FE-GA ОКСИДОВ И Fe-Ga-Cu БОРАТОВ

Как отмечалось ранее, при работе с раствор-расплавным методом ключевую роль играет выбор растворителя. Ввиду высокой важности контроля состава твердых растворов Fe-Ga и Fe-Ga-Cu соединений, необходимо изучить возможное влияние компонентов растворителя, используемого в данной работе, на состав кристаллизующего вещества. Стартовая изучаемая раствор-расплавная система имела следующий вид:

$$(100 - n)\% \text{ масс.} (\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + n\% \text{ масс.} (2\text{CuO} + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3). \quad (1)$$

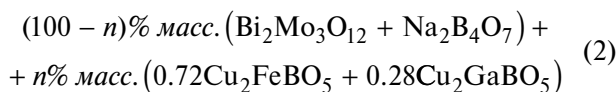
Система (1) рассчитана на стехиометрию людовита Cu_2FeBO_5 , в качестве кристаллообразующего и не содержит оксид галлия Ga_2O_3 на первоначальном этапе, а в качестве растворителя используется смесь $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, без дополнительного введения оксида бора B_2O_3 сверх стехиометрии буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. На первоначальном этапе концентрация кристаллообразующего n составила 33 %.

Ранее [18], на аналогичных системах для Mn-содержащих людовитов, было показано существенное влияние оксида MoO_3 на присутствие фазы, содержащей катионы Mn^{2+} , и влияние добавок оксида Na_2O (либо буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) на присутствие фазы, содержащей катионы Mn^{3+} . В системе (1) доля буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на массу Fe_2O_3 рассчитывалась аналогично отношению $\text{Na}_2\text{O} / \text{Mn}_2\text{O}_3 = 1$ в [18] (в соответствии с возможным формированием промежуточных химических связей типа NaFeO_2 и NaMnO_2). Однако кристаллообразование в системе (1) значительно отличается от ранее изученной марганец-содержащей системы, что может быть обусловлено разными температурами разложения трехоксидов Mn_2O_3 и Fe_2O_3 : температуры разложения Mn_2O_3 с потерей кислорода и образованием оксида Mn_3O_4 , содержащий марганец в валентном состоянии (2+, 3+) лежат в диапазоне рабочих температур ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$), а оксид Fe_2O_3 остается стабильным при существенно больших температурах. Таким образом, в отличие от изменяющейся валентности катионов марганца, валентность катиона Fe^{3+} остается стабильной, что в значительной мере влияет на последовательность ВТКФ. Несмотря на возможность катионов Fe^{2+} входить в структуру молибдата, изоструктурному

$\text{Mn}^{2+}\text{MoO}_4$, как было показано в [18] существованием твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_4$, фаза $\text{Fe}^{2+}\text{MoO}_4$ в системе (1) не реализуется. Так, высокотемпературной кристаллизующей фазой стартовой системы (1) является фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащая только катионы Fe^{3+} , несмотря на стехиометрию людвигита в части кристаллообразующего. Видимо, ввиду того что растворимость оксидов меди и бора значительно превышает растворимость Fe_2O_3 , увеличивается вероятность вхождения Fe_2O_3 в кристаллическую фазу, нежели CuO и B_2O_3 , как следствие — кристаллизация только железосодержащей фазы гематита.

На следующем этапе в раствор-расплавную систему (1) был введен оксид CuO в соотношении $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{CuO} = 1:0.5$. Такое изменение состава раствора-расплава позволило изменить ВТКФ на фазу шпинели CuFe_2O_4 — медь-содержащую фазу. После увеличения доли оксида меди до $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{CuO} = 1:1$, произошла очередная смена ВТКФ на фазу людвигита Cu_2FeBO_5 . Таким образом, кристаллизация фазы железо-медного людвигита из раствора-расплава на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ возможна при введении оксида CuO в растворитель сверх стехиометрии людвигита.

Ранее [16] было показано, что получение медь-галлиевого людвигита Cu_2GaBO_5 возможно из подобных растворов-расплавов без необходимости добавления оксида меди сверх стехиометрии. На следующем этапе, в раствор-расплав были добавлены оксиды Ga_2O_3 и B_2O_3 из расчета на то, чтобы убрать всю «лишнюю» медь из растворителя. Таким образом, новая раствор-расплавная система может быть записана в следующем виде:



Концентрация n в данной системе была равна $n = 31\%$. В данной системе наблюдается кристаллизация двух фаз — фазы людвигита $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ и фазы ромбического $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, причем без введения меди в растворитель, как в системе (1) в отсутствие оксида галлия в растворе-расплаве. Далее была увеличена концентрация оксида Ga_2O_3 до предельного соотношения $\text{Fe}:\text{Ga} = 3:2$, соответствующего границе стабильности фазы ромбического $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. ВТКФ данной системы является фаза $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. Монокристаллы данного соединения были получены при спонтанной кристаллизации, температура насыщения раствора-расплава составила $T_{\text{нас}} = 980^\circ\text{C}$, скорость понижения температуры — $dT/dt = 8^\circ\text{C}/\text{сут}$, рост проходил в течение 24 часов. Выросшие кристаллы представляют собой черные ортогональные призмы с максимальным размером $3 \times 0.2 \times 0.2$ мм.

Фазовый состав полученных кристаллов контролировался с помощью рентгеноструктурного анализа. Реальный химический состав ромбического $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, а именно соотношение Fe/Ga исследовалось методом РФА. Анализ показал равномерное распределение железа и галлия в образце. Для

получения наиболее объективных результатов, были проанализированы 9 точек отобранного для исследования магнитных свойств монокристалла. Реальный состав данного соединения соответствует формуле $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$. Таким образом, реальное соотношение Fe/Ga меньше аналогичного соотношения «по закладке», что согласуется с разницей коэффициентов распределения оксидов Fe_2O_3 и Ga_2O_3 в исследуемых растворах-расплавах: оксид галлия характеризуется меньшей растворимостью, вследствие чего в большем количестве входит в кристаллизующую фазу, нежели железо. Аналогичный механизм может быть применен для анализа перехода к фазе ромбических $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от фазы людвигита при сравнении растворимости B_2O_3 , CuO и Ga_2O_3 .

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$

Монокристаллический образец $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ имеет форму иглы, где вдоль самой иглы направлена ось c , а перпендикулярно игле — плоскость ab .

Температурные зависимости намагниченности были получены в температурном диапазоне $4.2\text{—}304$ К в магнитном поле $H = 50, 100$ Э (рис. 1а).

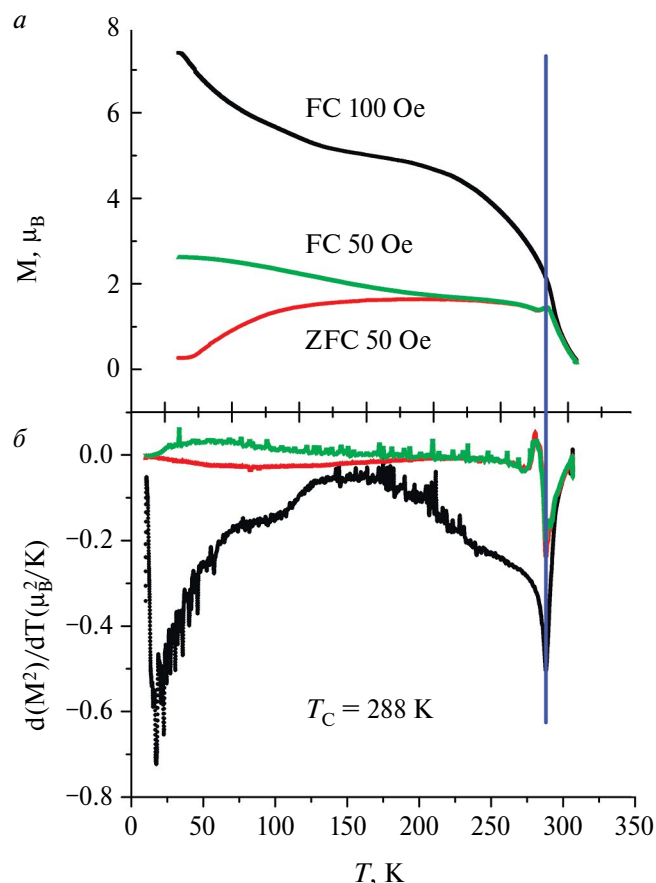


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$: намагниченности (FC- и ZFC-режим) (а); $d(M^2)/dT$ в ориентации, когда магнитное поле параллельно оси c кристалла (б).

Качественно, данные кривые соответствуют результатам, полученным в [19] для FeGaO_3 . Уже при комнатной температуре наблюдается резкий рост намагниченности, соответствующий ферримагнитному фазовому переходу. Ниже температуры перехода наблюдается бифуркация кривых FC и ZFC в широком температурном диапазоне, зависящем от величины приложенного поля. Ниже точки бифуркации (температура, соответствующая расхождению кривых FC и ZFC) наблюдается плавный изгиб кривой FC и дальнейший рост.

Для более точного определения температуры ферримагнитного фазового перехода, были построены зависимости $\partial M^2/\partial T(T)$, пропорциональные магнитному вкладу в теплоемкость для ферромагнетиков [20]. Результирующие кривые представлены на рис. 16.

Для уточнения температуры ферримагнитного фазового перехода T_C были использованы зависимости $\partial M^2/\partial T(T)$, используемые для анализа магнитных свойств ферромагнетиков, так как данный подход хорошо зарекомендовал себя и для анализа ферримагнитных систем [20–22]. В сравнении с подходом для определения температуры фазовых переходов для антиферромагнетиков, где необходимо анализировать зависимость $\partial(\chi T)/\partial T(T)$ [22–24], результирующие кривые позволяют получить однозначные значения с достаточной точностью.

Согласно температурным зависимостям производной квадрата намагниченности, температура ферримагнитного фазового перехода, исходя из результатов магнитометрии, составила $T_C = 288$ К.

Полевые зависимости намагниченности $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ представлены на рис. 2. Ниже температуры T_C полевые зависимости представляют собой практически прямоугольные петли с вертикальными стенками и характеризуются малой коэрцитивной силой — 60 Э при температуре $T = 10$ К. За пределами полевого гистерезиса намагниченность достигает

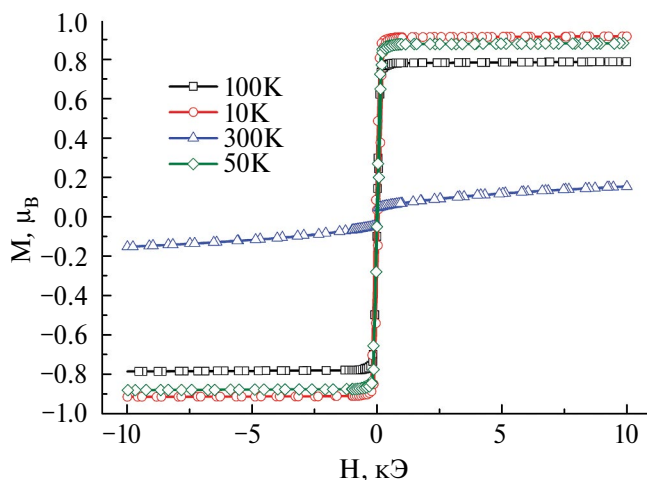


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$.

намагниченности насыщения и остается постоянной в измеряемом диапазоне полей.

Магнитный момент насыщения образца, определенный из полевых зависимостей намагниченности, не превышает $0.9 \mu_B$, что значительно меньше рассчитанного $\mu_{\text{эф}} = 6.2 \mu_B$. Такое отклонение может быть объяснено проявлением ферримагнитного состояния вещества. Данный вопрос нуждается в проведении более детальных исследованиях магнитного поведения, запланированных в будущем.

Зависимость спектров электронного спинового резонанса от угла измерялись в двух ориентациях: 1) внешнее магнитное поле лежит в плоскости ab (рис. 3а); 2) внешнее магнитное поле лежит в плоскости bc (рис 3б).

В спектре ЭСР для плоскости ab наблюдается две интенсивные линии, которые имеют резкую угловую

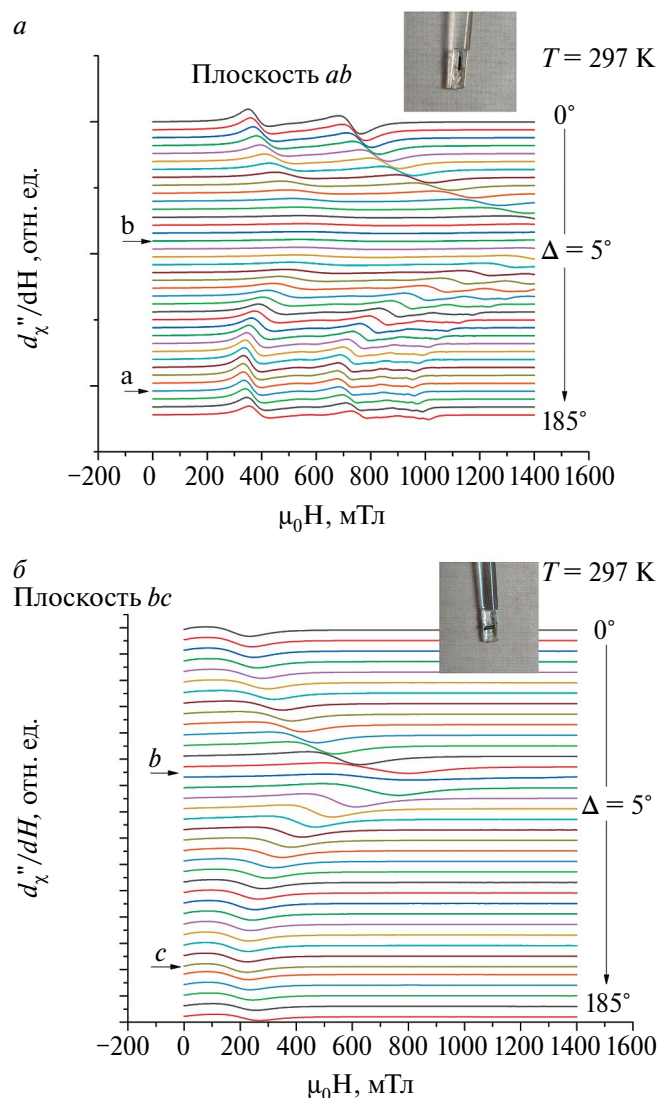


Рис. 3. Эволюция линии ЭСР при изменении угла для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ при комнатной температуре (297 К) в плоскости ab (а), bc (б).

зависимость. Около 80° интенсивность линий спектра ЭСР достигает минимума, и положение резонансного поля смещается в сильные поля, вторая линия ЭСР не регистрируется в данном поле в диапазоне (от 0 до 1.4 Тл). Предположительно данное направление соответствует оси b , а соответственно 170° направление оси a .

На рис. 3б представлена эволюция линии спинового резонанса от угла в плоскости bc . Регистрируется только одна линия ЭСР. Форма линии аппроксимировалась выражением:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left[\frac{\Delta H + \alpha(H - H_{res})}{4(H - H_{res})^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H - H_{res})}{4(H + H_{res})^2 + \Delta H^2} \right] \quad (3)$$

где H_{res} — положение резонансной линии, ΔH — ширина линии, а α — параметр асимметрии линии [25].

Из анализа формы линии были получены: угловые зависимости ширины линии ЭСР и резонансного поля (рис. 4). При 70° наблюдается резкое увеличение ширины линии ЭСР и резонансного поля до 700 мТл. Можно предположить, что данному углу соответствует ось b .

Угловую зависимость резонансного магнитного поля можно описать выражением [26] для ферромагнитных областей:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = \left[H_{0z} + 2H_{A1} \sin^2 2\theta_0 + H_{A2} \sin^2 2\theta_0 \right] \times \quad (4)$$

$$\times \left[H_{0z} + 2H_{A1} \cos 2\theta_0 + 4H_{A2} \sin^2 \theta_0 (1 + 2\cos 2\theta_0) \right],$$

где $H_{A1} = K_1/M_0$ и $H_{A2} = K_2/M_0$ — поля анизотропии, а H_{0z} — проекция магнитного поля H_z на направление M_0 . Из аппроксимации угловой зависимости резонансного значения магнитного поля были получены следующие параметры: $H_{0z} = 15.2 \pm 0.2$ мТл; $H_{A1} = 4.9 \pm 0.2$ мТл; $H_{A2} = -1.8 \pm 0.2$ мТл.

Измерены спектры ЭСР при изменении температуры от 250 К и до 448 К. Положение кристалла относительно внешнего поля было выбран таким образом, что линия спектра ЭСР находилась в самых низких полях, предположительно данное направление соответствует направлению оси a . Эволюция линии спектра ЭСР при изменении температуры представлена на рис. 5. Спектр возможно было зарегистрировать при температуре 250 К в высоких полях (1.4 Тл). При увеличении температуры линия смещалась к низким полям (330 мТл), а интенсивность линии росла и максимум достигает при температуре 320 К, далее интенсивность убывает обратно пропорционально температуре. При температуре 280 К в спектре отчетливо видно две линии, которые проявлялись при комнатной температуре и имеют угловую зависимость. При повышении температуры линии стремятся к резонансному полю около

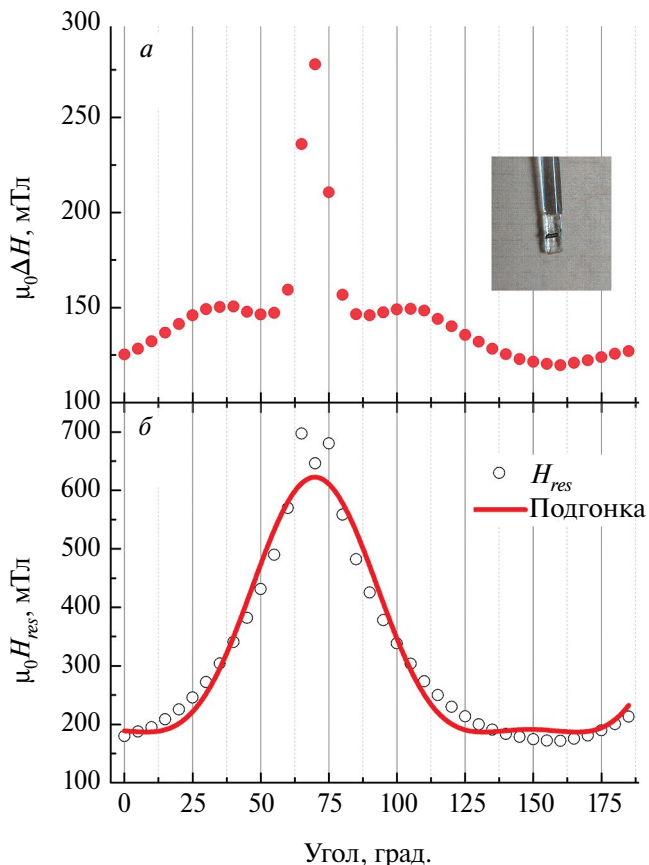


Рис. 4. Угловая зависимость ширины линии ЭСР (а) и резонансного поля (б) для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ при комнатной температуре (297 К) в плоскости bc .

330 мТл и совпадают. Далее линия ЭСР ведет себя как одиночная линия.

Используя выражение (3), аппроксимировали форму линии при изменении температуры. Температурные зависимости экспериментальных спектров и их аппроксимация представлены на рис. 6. Отметим, что интегральная интенсивность обратно пропорциональна температуре, что явно подчиняется закону Кюри—Вейса. При сравнении интегральной интенсивности с восприимчивостью того же образца при той же температуре, можно отнормировать интегральную интенсивность и построить температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости (рис. 7). Аппроксимируя полученную зависимость прямой, мы определили константу Кюри $C = 2.28$ К/(см³·моль) и температуру Кюри—Вейсса $\theta_{CW} = 289$ К.

При подробном рассмотрении угловой зависимости спектров ЭСР (рис. 8) наблюдается множество дополнительных линий, которые невозможно объяснить одним парамагнитным или ферромагнитным центром. Однако можно предположить, что наличие таких сигналов связано со спин-волновым резонансом [26, 27]. Более подробный и детальный анализ данного явления требует отдельного исследования.

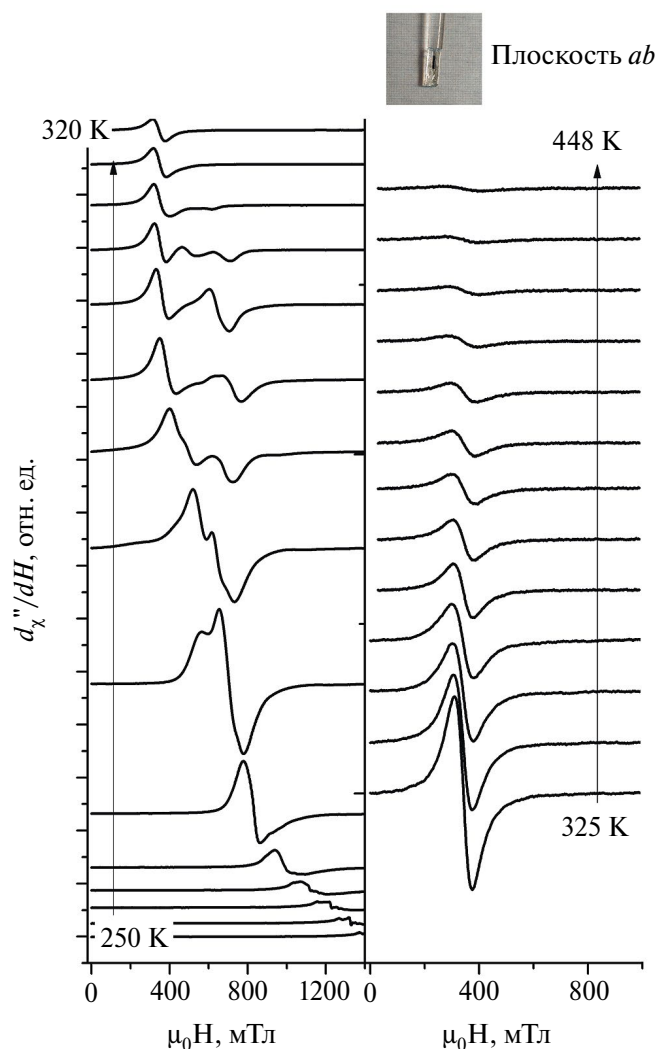


Рис. 5. Эволюция линии спектра ЭПР при изменении температуры для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ при угле 160° в плоскости ab .

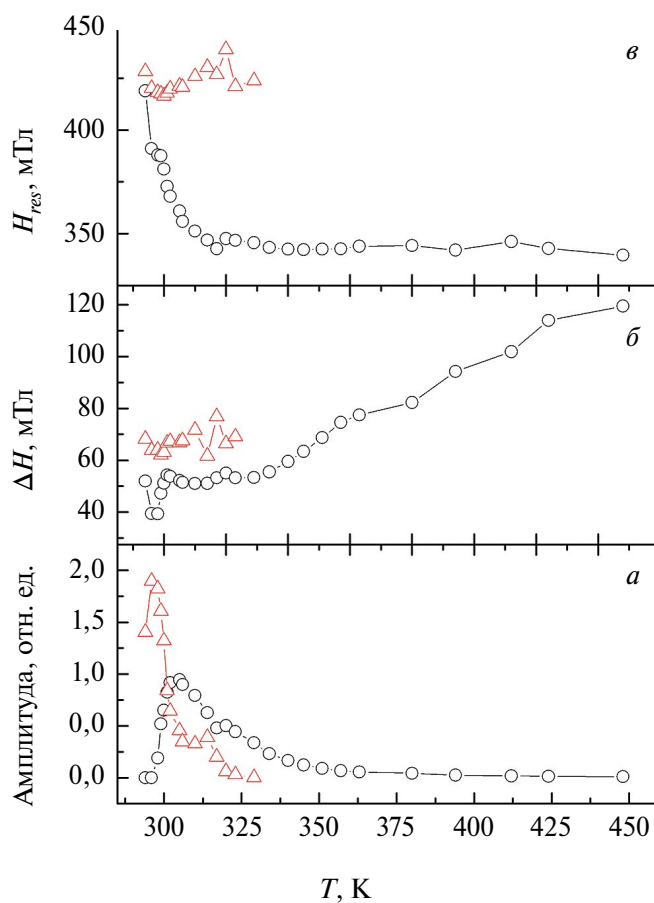


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности (а), ширины линии ЭСР (б) и резонансного поля (в) для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ в плоскости ac .

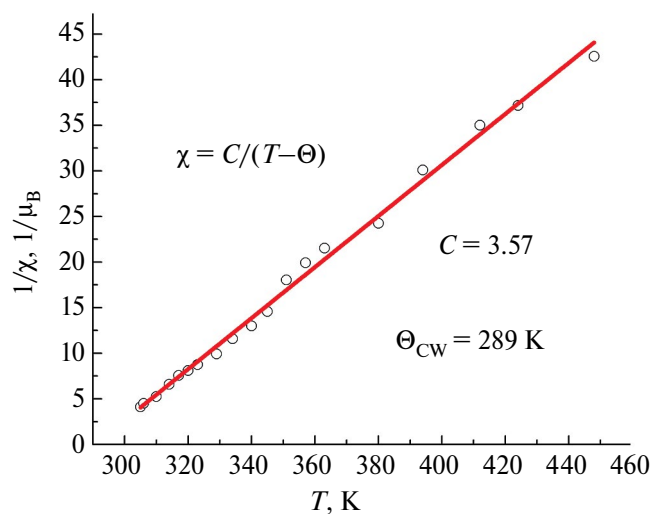


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ в температурном диапазоне от 300 до 450 К.

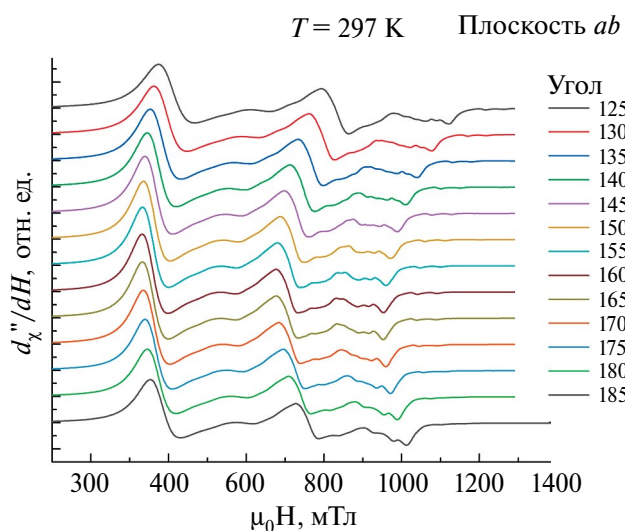


Рис. 8. Подробное рассмотрение угловой зависимости спектров ЭСР для $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ при комнатной температуре (297 К) в плоскости ab .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования кристаллообразования в раствор-расплавной системе на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - B_2O_3 при растворении смеси оксидов Fe_2O_3 - CuO - Ga_2O_3 с различным содержанием оксида галлия, была получена последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз и монокристаллические образцы, среди которых гематит α - Fe_2O_3 , шпинель CuFe_2O_4 , людовигит $\text{Cu}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ и ромбический $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

Были исследованы угловые и температурные зависимости спектров электронного спинового резонанса монокристалла ромбического $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ (состав указан по данным РФА) в плоскостях ab и bc , с высокой точностью определены направления кристаллографических осей. Установлено, что исследуемое соединение является ферримагнетиком с температурой магнитного фазового перехода $T_C \approx 288$ К. Совместный анализ результатов, полученных методами ЭСР и магнетометрии, позволил оценить постоянную Кюри $C = 2.28$ К/(см³·моль) и температуру Кюри $\theta = 289$ К, несмотря на отсутствие высокотемпературных измерений намагниченности.

В спектрах электронного спинового резонанса при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно оси с обнаружено множество линий (около 9 штук), что может соответствовать спин-волновому резонансу в монокристалле $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$. Для более детального анализа спектров ЭСР нужны дальнейшие исследования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-20019 (<https://rscf.ru/project/22-12-20019/>) и Красноярского краевого фонда науки. Работа авторов (Яцык И. В. и Еремина Р. М.) из Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ-ОСП ФИЦ Казанского научного центра РАН. Авторы выражают благодарность Институту геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета за исследование методом рентген-флуоресцентного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерёмина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 999; Eremina R.M., Moshkina E.M., Gavrilova T.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 912.
2. Курилова А.В., Соколов А.Э., Сухачёв А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 726; Kurilova A.V., Sokolov A.E., Sukhachev A.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 610.
3. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Кравченко З.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1307; Tarasenko T.N., Mikhaylov V.I., Kravchenko Z.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1113.
4. Абдрахманов В.Л., Завьялов Д.В., Конченков В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 61; Abdрахmanov V.L., Zav'yalov D.V., Konchenkov V.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 53.
5. Салихов С.В., Толеуханова С.К., Бордюжин И.Г., Савченко А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 10. С. 1394; Salikhov S.V., Toleukhanova S.K., Boryuzhin I.G., Savchenko A.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No 10. P. 1275.
6. Калашиникова А.М., Писарев Р.В., Безматерных Л.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. № 9. С. 568; Kalashnikova A.M., Pisarev R.V., Bezmaternykh L.N. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. No. 9. P. 452.
7. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Karpinsky D.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 394. P. 212.
8. Bezmaternykh L.N., Mashchenko V.G., Temerov V.L. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87. P. 578.
9. Roy Amritendu, Mukherjee Somdutta, Gupta Rajeev et al. // Ferroelectrics. 2014. V. 473. P. 154.
10. Lefevre C., Roulland F., Thomasson A. et al. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 14832.
11. Kaneko Y., Arima T., He J.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 555.
12. Arima T., Higashiyama D., Kaneko Y. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. Art. No. 064426.
13. Bakr Mohamed M., Fuess H. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2090.
14. Saha R., Shireen A., Shirodkar S.N. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2353.
15. Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 545. P. 125723.
16. Petrakovskii G.A., Bezmaternykh L.N., Velikanov D.A. et al. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2077.
17. Moshkina E., Molokeev M., Belskaya N. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2021. V. 23. P. 6761.
18. Moshkina E., Seryotkin Y., Bovina A. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 503(1). P. 1.
19. Mukherjee S., Garg A., Gupta R. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. Art. No. 112904.
20. Moshkina E., Ritter C., Eremin E. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2017. V. 29. P. 245801.
21. Chikazumi S. Physics of ferromagnetism. Ch. 15–17. New York: Oxford University Press, 1997.
22. Moshkina E., Eremin E., Veligzhanin A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 584. P. 171072.
23. Мошкина Е.М., Молокеев М.С., Еремин Е.В. и др. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 6. С. 1054.
24. Мошкина Е.М., Бельская Н.А., Молокеев М.С. и др. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 1. С. 24.
25. Janhavi P., Joshiand S., Bhat V. // J. Magn. Reson. 2004. V. 168. P. 284.
26. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Москва: Наука, 1973. 593 с.

27. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 197; Iskhakov R.S., Stolyar S.V., Chekanova L.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 2. P. 181.

Synthesis and magnetic properties of $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ measured by electron spin resonance technique

I. V. Yatsyk^{1,*}, R. M. Eremina¹, E. M. Moshkina², R. G. Batulin³, A. V. Shestakov⁴

¹ Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

² Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk 660036, Russia

³ Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008, Russia

⁴ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

* e-mail: i.yatzyk@gmail.com

The crystal formation of Fe-Ga oxides and Fe-Ga-Cu borates was studied in multicomponent flux system based on $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Thermal dependence of magnetization of electron spin resonance of obtained $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ single crystal was studied, the Curie — Weiss temperature ($\theta_{\text{CW}} = 289$ K) and ferrimagnet-paramagnet phase transition temperature $T_{\text{C}} = 288$ K have been defined. The spin-wave resonance lines are observed in the spectrum of magnetic resonance in the ordered phase.

Keywords: flux growth, phase diagram, electron spin resonance, ferrimagnets, spin-wave resonance