

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55

РАСТВОР-РАСПЛАВНЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

ФЕРРОБОРАТА $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{VO}_3)_4$ © 2019 г. И. А. Гудим^{1,*}, Е. В. Еремин^{1,2,3}, В. Л. Темеров¹¹ *Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия*² *Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*³ *Сибирский государственный университет науки и технологий, Красноярск, Россия***E-mail: bezm@iph.krasn.ru*

Поступила в редакцию 03.2019 г.

После доработки 04.2019 г.

Принята к публикации

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.

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 при $T = 5 \text{ K}$ в поле 9 Тл составляет $\Delta P_{ab}(B_b) = -5240 \text{ } \mu\text{C}/\text{m}^2$ [4] и в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации, в том числе в

ферроборатах. Также увеличение магнитоэлектрического эффекта наблюдается при замене в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ионов Fe^{3+} на ионы Ga^{3+} [5].

В связи с этим возникает интерес исследовать и другие подклассы боратов, например с ионами Sc^{3+} в подсистеме малых катионов. Поскольку наибольший магнитоэлектрический эффект наблюдался в ферроборате самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [6], то наиболее интересным представляется изучение самариевого скандобората $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Но, поскольку раствор-расплавный синтез $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ представляет определенные трудности, был выбран метод последовательного замещения в катионе малого радиуса уже хорошо известного ферробората $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

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

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

Для выращивания использовали раствор-расплав на основе тримолибдата висмута:

80 мас. % $[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{Sm}_2\text{O}_3]$ + 20 мас. % $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$.

Раствор-расплав массой 150 г готовили при $T = 1000^\circ\text{C}$ в платиновом цилиндрическом тигле ($D = 100$ мм, $H = 90$ мм) сплавлением смеси окислов Bi_2O_3 , MoO_3 , B_2O_3 , 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 $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{см}$. Раствор-расплав гомогенизировался при $T = 1000^\circ\text{C}$ за 24 ч. Для поддержания однородности раствор-расплав перемешивали.

Области стабильности кристаллов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$, а также соотношения компонентов растворов-расплавов определены методом прямого фазового зондирования. Температура насыщения определялась с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью пробных кристаллов, 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-расплав 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 окислов резко падает. Зарождение проходило в течение 1 ч. Затем стержень вновь загружали в раствор-расплав и разращивали затравки в течение суток. После этого стержень извлекали из печи. Остатки раствора-расплава удаляли кипячением в 20% 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-расплав 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°C/ч. В результате были получены кристаллы размером 5–7 мм.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

На рисунке представлены температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$. Измерения намагниченности проводились 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]). Таким образом, наличие 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 магнитные свойства монокристаллов. Обнаружено, что соединение все еще сохраняет дальний магнитный порядок. Определена температура Нееля $T_N = 21$ К и парамагнитная температура Кюри $\theta = -113$ К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Красноярского края, Фонда научно-технической поддержки Красноярского края (проект № 18-42-240011_a).

Подпись к рисунку,

Температурные зависимости намагниченности оксибората $\text{SmFe}_{2.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{BO}_3)_4$ со структурой хангита, измеренные в магнитном поле 1 кЭ, направленном вдоль кристаллографической оси c (черный) и в базовой плоскости вдоль оси a (красный). На вставке показана фотография выращенных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Hinatsu Y., Doi Y., Ito K. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 438.*
2. *Zvezdin A.K., Krotov S.S., Kadomtseva A.M. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. P. 272.*
3. *Liang K.-C., Chaudhury R.P., Lorenz B. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 180417(R);*
- [4] *Begunov A.I., Demidov A.A., Gudim I.A., Eremin E.V., // JETP Lett. 97 (2013) 528-534;*
- [5] *Volkov N.V., Gudim I.A., Eremin E.V., at el. // JETP Lett. 99 (2014) 67-75;*
- [6] *Mukhin A.A., Vorob'ev G.P., Ivanov V.Yu., at el. //JETP Lett. 93 (2011) 275-281;*
- [7] *Demidov A.A., Volkov D.V., Gudim I.A., at el. //JETP 116 (2013) 800-805;*
DOI: 10.1134/S1063776113050038

