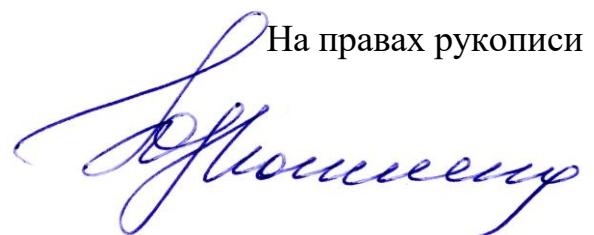


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. И. ВЕРНАДСКОГО»

На правах рукописи  


**Могиленец Юлия Александровна**

**МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТА  
ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛЕЙ**

Специальность 1.3.8. - Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

Стругацкий Марк Борисович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Селезнева Кира Андреевна,  
кандидат физико-математических наук

Симферополь, 2022

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение.....	5
Глава 1 Кристаллическая и магнитная структура FeBO <sub>3</sub> .....	17
1.1 Кристаллическое строение FeBO <sub>3</sub> .....	17
1.2 Магнитная структура бората железа .....	21
1.3 Изоморфное замещение .....	25
Основные результаты главы 1 .....	30
Глава 2 Синтез монокристаллических структур на основе бората железа.....	32
2.1 Особенности раствор-расплавного синтеза монокристаллических структур на основе FeBO <sub>3</sub> .....	34
2.1.1 Ростовая установка .....	34
2.1.2 Методика раствор-расплавной кристаллизации.....	39
2.1.3 Температурный режим .....	40
2.1.4 Извлечение синтезированных монокристаллов .....	42
2.2 Восстановление использованного раствора-расплава при синтезе бората железа.....	44
2.2.1 Способ повторного использования раствора-расплава при синтезе бората железа.....	44
2.2.2 Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе <sup>57</sup> FeBO <sub>3</sub> .....	47
2.3 Синтез монокристаллов Fe <sub>x</sub> Me <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> .....	49
2.3.1 Синтез монокристаллов Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> .....	50
2.3.2 Синтез монокристаллов Fe <sub>x</sub> Me <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> (Me=Al, Sc) .....	56

2.4 Синтез монокристаллической пленки FeBO <sub>3</sub> на диамагнитной подложке .....	62
2.4.1 Синтез подложки – монокристаллов GaBO <sub>3</sub> .....	63
2.4.2 Синтез пленки FeBO <sub>3</sub> на подложке GaBO <sub>3</sub> .....	65
2.4.3 Механизм роста пленки FeBO <sub>3</sub> на подложке GaBO <sub>3</sub> .....	71
2.4.4 Энергодисперсионные исследования.....	73
2.4.5 Результаты рентгеноструктурного анализа .....	74
2.5 Трансформация кристаллической структуры GaBO <sub>3</sub> при допировании ионами Ni .....	75
Основные результаты главы 2.....	79
<b>Глава 3 Исследование монокристаллических структур на основе FeBO<sub>3</sub> методом электронного магнитного резонанса .....</b>	<b>81</b>
3.1 Температурные и концентрационные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для кристаллов Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> ( $x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$ ).....	81
3.2 Анизотропная энергетическая щель в монокристаллах Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> ( $x=1; 0,85; 0,75$ ).....	92
3.3 Температурные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для пленки FeBO <sub>3</sub> на подложке GaBO <sub>3</sub> .....	95
Основные результаты главы 3.....	100
<b>Глава 4 Внутрикристаллические взаимодействия в диамагнитно-разбавленных монокристаллах на основе бората железа.....</b>	<b>102</b>
4.1 Обменное взаимодействие в монокристаллах FeBO <sub>3</sub> .....	102
4.2 Обменное взаимодействие в диамагнитно-разбавленных монокристаллах Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> .....	103
4.3 Взаимодействие Дзялошинского в диамагнитно-разбавленных	

моноцисталлах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ .....	109
4.4 Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными.....	112
Основные результаты главы 4.....	119
Заключение .....	121
Список сокращений и условных обозначений .....	123
Список источников .....	124
Приложение .....	139
Благодарности .....	140

## Введение

Ввиду необычного сочетания магнитных, оптических, акустических и резонансных свойств монокристаллы бората железа  $\text{FeBO}_3$  являются уникальными модельными объектами многочисленных исследований в области физики твердого тела и магнетизма. Это редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре [1]. Впервые  $\text{FeBO}_3$  был синтезирован в середине прошлого столетия Берналом и его соавторами [2], через некоторое время кристаллическая структура  $\text{FeBO}_3$  и методы синтеза были подробно описаны Дилом [3], в дальнейшем исследования этого материала становились все более интенсивными.

В настоящее время также появляются статьи, где представлены совершенно новые свойства и эффекты, обнаруженные в этом кристалле [4-8], имеются также обзорные работы [9, 10].

При локальном нарушении инверсионной симметрии в  $\text{FeBO}_3$  проявляется взаимодействие Дзялошинского, которое характеризуется вектором  $D$  и обуславливает неколлинеарное упорядочение [11]. В работе [12] определен знак вектора Дзялошинского в  $\text{FeBO}_3$  при изучении интерференции магнитного и резонансного рассеяния рентгеновских лучей во вращающемся внешнем магнитном поле. В результате экспериментов по дифракции поляризованных рентгеновских лучей [13] определен не только угол скоса магнитных моментов подрешеток, но и знак. В широком диапазоне температур методом антиферромагнитного резонанса (АФМР) были определены эффективные поля Дзялошинского и базисной магнитной анизотропии, а также изотропная энергетическая щель для кристалла  $\text{FeBO}_3$  [14, 15].

В композитном материале, образованном кристаллом бората железа, механически соединенным с немагнитным диэлектриком, наблюдались гибридные резонансные моды [16].

Большой интерес вызывает фотоиндуцированная магнитная анизотропия и связанные с ней динамическая неустойчивость доменной структуры и эффекты фотомагнитной памяти в кристаллах  $\text{FeBO}_3:\text{Ni}$  [17, 18]. Авторам [19] удалось осуществить тоновую запись оптической информации на кристалле  $\text{FeBO}_3$  с использованием фотоиндуцированной линейной оптической анизотропии. В настоящий момент существуют только феноменологические интерпретации этих явлений [20, 21], а микроскопические механизмы фотоиндуцированных эффектов в  $\text{FeBO}_3:\text{Ni}$  требуют дальнейшего изучения.

Для выделения из «белого» синхротронного излучения энергетического интервала, соответствующего мессбауэровскому резонансу, на финальной стадии монохроматизации предложено использовать эффект дифракции мессбауэровского излучения на кристаллах  $\text{FeBO}_3$ . Специальная настройка на чисто ядерный рефлекс (311) приводит к участию в процессе дифракции только мессбауэровских ядер  $^{57}\text{Fe}$ , что обеспечивает идеальную монохроматизацию дифрагированного излучения. Такой подход был описан в серии теоретических и экспериментальных работ [22, 23], где для получения рентгеновского излучения с характеристиками, соответствующими резонансной линии поглощения  $^{57}\text{Fe}$ , было предложено использовать кристалл бората железа  $^{57}\text{FeBO}_3$ , который оказывается идеальным монохроматором для синхротронного излучения. Необходимые значения параметров излучения в этом случае достигаются вблизи температуры Нееля, которая для бората железа выше комнатной,  $T_N = 348 \text{ K}$ . Это обстоятельство приводит к необходимости нагревать кристалл, что, в свою очередь, ведет к искажению кристаллической структуры. Развитие методики раствор-расплавного синтеза диамагнитно-разбавленных боратов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me}$  – диамагнитный ион) позволит получать монокристаллы с более низкой  $T_N$ , близкой к комнатной температуре. Такие монокристаллы являются перспективными объектами для применения в синхротронных установках нового поколения [24].

Изучение природы магнитной анизотропии является важной частью

исследований магнитных свойств  $\text{FeVO}_3$ , определяющих область его современных практических применений. Причина возникновения магнитной анизотропии бората железа обусловлена двумя механизмами: одноионным и магнитодипольным, которые зависят от концентрации магнитных ионов. Для выяснения соотношения между ними, в фундаментальных исследованиях физики твердого тела можно использовать диамагнитно-разбавленные монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$ . В то же время, интерес к системам, часть ионов в которых замещена другим типом ионов, продолжает существовать на протяжении нескольких десятилетий, см., например, [25-27]. В случае низкой концентрации магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $x \approx 0$ ) монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  исследовались методом ЭПР. В работе [28] было проведено моделирование экспериментального спектра, что позволило определить константы спинового гамильтониана, необходимые для нахождения одноионного вклада в магнитную анизотропию. В работах по исследованию монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  методом ядерного магнитного резонанса при вращении образца под магическим углом (MAS ЯМР) [29, 30] определены квадрупольные параметры и параметры химического сдвига для изотопов  $^{11}\text{B}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , а также определена локальная симметрия ионов бора и галлия в кристаллах.

Магнитная анизотропия играет определяющую роль в магнитоакустических эффектах, наблюдаемых в борате железа [31]. Исследования показали существенное влияние анизотропии на магнитное двупреломление поперечного звука в  $\text{FeVO}_3$  [32] и акустический резонанс в этом кристалле [33]. Установлено, что магнитные колебания в борате железа могут индуцироваться продольным звуком, порождаемым фемтосекундными лазерными импульсами [4]. В механизме магнитных колебаний в этом случае анизотропия, модулируемая продольной акустической волной, играет определяющую роль. Следует отметить, что связь продольного звука с магнитной подсистемой обнаружена также в ферромагнитной пленке  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  [34].

В борате железа наблюдается поверхностный магнетизм, обусловленный существованием особой поверхностной магнитной анизотропии. Возможность ее наблюдения в  $\text{FeBO}_3$  связана с небольшой величиной размагничивающего поля, вследствие малости результирующего магнитного момента, и малой величиной анизотропии в базисной плоскости [35]. В работах [36-38] развивается теория поверхностного магнетизма бората железа, рассматриваются вклады дипольного и кристаллического полей. Материал, обладающий поверхностным магнетизмом, имеет и прикладное значение как возможный элемент магнитной памяти. Развитие методики получения тонкопленочных монокристаллов бората железа на изоструктурной диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$ , описанной в [39, 40], позволит, в частности, выполнить фундаментальные исследования природы поверхностного магнетизма, т.к. в случае получения очень тонкой пленки появляется возможность изучать поверхностную магнитную анизотропию без влияния объемного магнетизма.

Актуальность работ по синтезу и исследованию физических свойств диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  определяется в первую очередь возможностью использования их в экспериментальных методиках для проверки различных теоретических моделей количественного описания и предсказания магнитной анизотропии монокристаллических структур на основе  $\text{FeBO}_3$ , что значительно расширит область возможных практических применений этого материала.

**Цель работы** разработка технологии и синтез монокристаллических структур на основе  $\text{FeBO}_3$  и изучение их внутрикристаллических полей.

Для достижения цели исследования необходимо решение следующих задач:

- разработка технологии раствор-расплавного синтеза и аттестация (определение элементного состава и параметров кристаллической решетки) монокристаллов системы  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$ , др.);

- разработка технологии синтеза тонких магнитных пленок бората железа на диамагнитной подложке и аттестация полученных образцов (определение элементного состава и величины рассогласования параметров кристаллических решеток);
- изучение методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) монокристаллов  $Fe_xGa_{1-x}VO_3$  в широком диапазоне температур и концентраций (исследование трансформации магнитной структуры при изменении концентрации магнитных ионов и температуры, получение магнитных характеристик: температуры Нееля, эффективного поля Дзялошинского, изотропной и анизотропной энергетических щелей);
- изучение методом ЭМР пленок  $FeVO_3$  (получение магнитных характеристик: температуры Нееля, эффективного поля Дзялошинского, изотропной энергетической щели);
- компьютерное моделирование кристаллической структуры диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $Fe_xGa_{1-x}VO_3$  и численный расчет концентрационных зависимостей констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского без учета теплового движения.

**Объект исследования** – монокристаллические структуры на основе бората железа.

**Предмет исследования** – трансформация магнитной структуры и свойств монокристаллических структур на основе бората железа при изменении степени диамагнитного разбавления.

### **Методология и методы**

Для получения монокристаллических структур на основе  $FeVO_3$  применен метод раствор-расплавного синтеза, т.к. он позволяет технически просто осуществить процесс кристаллизации сложных многокомпонентных систем.

Для оценки морфологии и химического состава полученных образцов использованы методы оптической микроскопии, сканирующей электронной

микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Состав образцов также контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для определения параметров элементарной ячейки монокристаллов был использован метод рентгеновской дифрактометрии.

Исследование магнитной структуры диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $Fe_xGa_{1-x}BO_3$  и пленки  $FeBO_3$  на диамагнитной подложке осуществлялось методом ЭМР.

Расчет концентрационных зависимостей констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского проведен методом численного моделирования.

### **Научная новизна**

В ходе усовершенствования технологии раствор-расплавного синтеза монокристаллических структур на основе бората железа разработаны новые технические решения, которые существенно повысили эффективность кристаллизаций и степень структурного совершенства получаемых монокристаллов.

Впервые методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) синтезированы монокристаллические пленки  $FeBO_3$  на подложках  $GaBO_3$  ориентации (0001).

Из анализа ЭМР-спектров монокристаллов  $Fe_xGa_{1-x}BO_3$  получены температурные и концентрационные зависимости основных магнитных характеристик (эффективного поля Дзялошинского, изотропной и анизотропной энергетических щелей), позволяющие установить зависимость между величиной свойства и степенью диамагнитного разбавления.

Предложена модель численного расчета констант, характеризующих внутрикристаллические взаимодействия в тригональных кристаллах  $Fe_xGa_{1-x}BO_3$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Исследование природы внутрикристаллических полей важно с точки зрения выяснения механизмов формирования магнитной структуры и

различных эффектов, наблюдаемых в магнитных материалах. Разработанная в работе технология синтеза направлена на создание новых высококачественных функциональных материалов с заданными свойствами, на основе которых можно разрабатывать приборы и устройства нового поколения, в частности, элементы памяти, уникальные фильтры-монохроматоры синхротронного излучения и магнитоакустические преобразователи.

**Положения, выносимые на защиту:**

Определены оптимальные соотношения параметров раствор-расплавной кристаллизации для синтеза монокристаллических структур  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$ ), обеспечивающие получение монокристаллов высокого структурного совершенства размерами 5-8 мм в поперечнике.

Разработанные способы многократного использования раствора-расплава при синтезе  $\text{FeBO}_3$  позволяют значительно повысить эффективность кристаллизаций и снизить затраты на подготовку раствора-расплава.

Впервые синтезирован новый функциональный материал – магнитная пленка  $\text{FeBO}_3$  на изоструктурной диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$ .

Определены технологические режимы для получения серии кристаллов  $\text{GaBO}_3$ , допированных ионами никеля. В результате синтеза монокристаллов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  при превышении пороговой концентрации  $\text{NiO}$  в шихте в продуктах кристаллизации появляется новая кристаллическая фаза  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ .

Методом антиферромагнитного резонанса (АФМР) для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  определены значения температуры Нееля,  $T_N$ , и поля Дзялошинского,  $H_D$ , которые существенно уменьшаются с увеличением степени диамагнитного разбавления.

Методом АФМР для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  определены значения изотропной энергетической щели,  $H_\Delta^2$ , а также гексагональной составляющей анизотропной энергетической щели,  $36H_EH_{\text{hex}}$ , существенно уменьшающейся с увеличением степени диамагнитного разбавления.

Определенные методом АФМР для магнитной пленки  $\text{FeVO}_3$  на диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$  значения температуры Нееля,  $T_N$ , и поля Дзялошинского,  $H_D$ , совпадают со значениями для монокристалла  $\text{FeVO}_3$ , а величина изотропной энергетической щели,  $H_\Delta^2$ , значительно больше, что обусловлено механическими напряжениями в пленке, вызванными несоответствием кристаллических параметров  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$ .

Методом численного моделирования впервые получены концентрационные зависимости констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Показано, что уменьшение поля Дзялошинского, наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , обусловлено не только исключением из рассмотрения нано-размерных кластеров, но уменьшением среднего магнитного момента иона железа, что связано с переходом в парамагнитное состояние.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением современных методик исследования с использованием высокочувствительной регистрирующей аппаратуры, адекватным выбором примененных методов математической и статистической обработки экспериментальных результатов, анализом погрешностей, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их согласием с литературными данными и результатами, полученными другими методами.

### **Связь работы с научными программами, планами, темами**

Диссертационная работа соответствует основным направлениям научной деятельности кафедры физики конденсированных сред, физических методов и информационных технологий в медицине Физико-технического института ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И.Вернадского» и выполнена в рамках грантов РФФИ:

15-42-01008 р\_юг\_a «Поверхность бората железа в качестве элемента магнитной памяти нового поколения: исследование природы поверхностного

магнетизма и синтез экспериментальных образцов» (исполнитель)

16-42-910593 р\_а «Разработка технологии синтеза, выращивание и исследование высокосовершенных монокристаллов ферробората  $\text{FeBO}_3$  для применений в синхротронных технологиях нового поколения» (исполнитель)

17-42-92015 р\_а «Разработка технологии синтеза, выращивание и исследование высокосовершенных монокристаллов ферро-галло-боратов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  для оптимизации параметров, необходимых для ядерно-резонансных синхротронных экспериментов» (исполнитель)

18-42-910008 р\_а «Исследование влияния диамагнитного разбавления на величины внутрикристаллических полей в магнитных диэлектрических кристаллах» (исполнитель)

19-32-90054 Аспиранты «Синтез композитных структур на основе бората железа» (исполнитель)

19-29-12016 м\_к «Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристизация высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения в экспериментах на основе ядерных резонансов» (исполнитель)

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на:

Выставке научных, научно-технических и инновационных разработок в рамках проведения I Научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ имени В.И.Вернадского», Симферополь, октябрь 2015 (научный проект «Синтез магнитной пленки  $\text{FeBO}_3$  на диамагнитной подложке»)

II Научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ имени В.И.Вернадского», Симферополь, 24-28 октября 2016 (стендовый доклад)

IV научно-практической конференции профессорско-преподавательского

состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ имени В.И.Вернадского», Симферополь, октябрь, 2018 (устный доклад)

XVII International Conference “Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components”, Alushta, September, 2018 (устный доклад)

XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ - 2019», региональная площадка в г. Севастополе, 3-5 апреля 2019 г. (устный доклад, диплом II степени)

Двадцать пятая Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-25, Республика Крым, Севастополь 19-26 апреля 2019 (стендовый доклад, диплом I степени)

VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2019, Ekaterinburg, Russia, September, 2019

Международной научной конференции ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, Россия, октябрь, 2019 (стендовый доклад)

V научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ имени В.И.Вернадского», Симферополь, октябрь-ноябрь, 2019 (устный доклад)

Научной конференции «Кристаллохимия в пространстве и времени», кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия, ноябрь 2019 (стендовый доклад)

XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ - 2020», региональная площадка в г.Севастополе, апрель 2020 г.

Ежегодной научной конференции МГУ «Ломоносовские чтения», филиал МГУ в г.Севастополе, апрель, 2020

Международной научной конференции ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, Россия, октябрь, 2020 (online, стендовый доклад)

XVIII International Conference “Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components”, Alushta, September, 2020

Международной научной конференции ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, Россия, октябрь, 2021 (online, стендовый доклад)

International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, Alushta, October, 2021(стендовый доклад)

IEEE International Magnetics Virtual Conference INTERMAG-21, April, 2021

### **Публикации**

Основные результаты опубликованы в 54 работах, индексированных в базе данных РИНЦ, в том числе в 13 статьях в журналах, входящих в базу Scopus, и 4 патентах РФ.

**Личный вклад автора** заключается в разработке технологических режимов синтеза монокристаллических структур на основе бората железа, получении магнитных характеристик монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  и пленки  $\text{FeBO}_3$ , разработке модуля компьютерного кода, отвечающего за распознавание нано-размерных скоплений ионов железа в структуре диамагнитно-разбавленных  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , и расчете констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников из 122 наименований. Общий объем диссертации составляет 140 с., 54 рисунка, 28 таблиц.

Во введении проведен краткий обзор научных достижений в изучении свойств и различного рода эффектов, возникающих в  $\text{FeBO}_3$  и композитных структурах на его основе; сформулированы цели и задачи исследования; уточняется достоверность и область применения полученных результатов.

В первой главе приведено описание кристаллической и магнитной структуры  $\text{FeBO}_3$  и возможных изоморфно-замещенных рядов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$  и т.д.).

Вторая глава посвящена синтезу монокристаллических структур на

основе бората железа, приведено подробное описание методики синтеза, технологических приемов и оборудования, предназначенного для успешного получения высокосовершенных монокристаллов  $\text{FeBO}_3$ , а также различных монокристаллических структур  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Ni}$ ) и тонкой магнитной пленки  $\text{FeBO}_3$  на диамагнитной подложке.

В третьей главе приведены результаты ЭМР-исследований монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$ ), а также тонкой магнитной пленки  $\text{FeBO}_3$  на диамагнитной подложке.

В четвертой главе представлены результаты компьютерного моделирования диамагнитно-разбавленной металлической решетки монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , а также численный расчет концентрационных зависимостей констант обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского при 0 К.

В заключении перечислены основные результаты диссертационной работы.

## Глава 1 Кристаллическая и магнитная структура FeBO<sub>3</sub>

### 1.1 Кристаллическое строение FeBO<sub>3</sub>

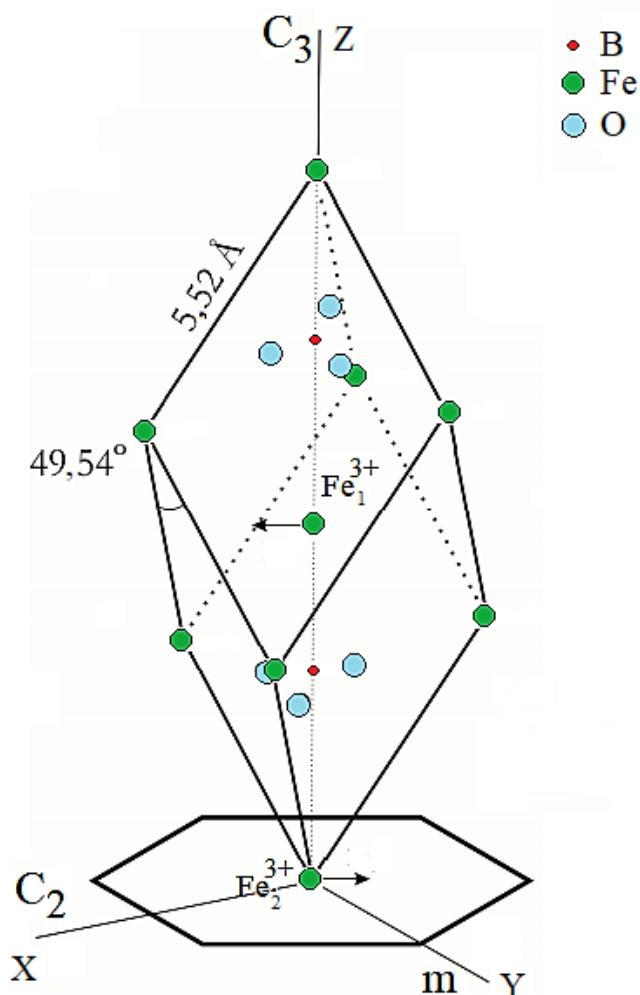
Борат железа FeBO<sub>3</sub> относится к кристаллам средней категории тригональной сингонии. Его кристаллическая структура впервые была исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА) в 1963 г. Берналом и др. [2]. В этом кристалле имеется инверсионная ось третьего порядка, вдоль которой проходят три плоскости симметрии, угол между ними составляет 60°. Перпендикулярно к главной оси расположены три оси симметрии второго порядка. Также в кристалле есть центр инверсии. Точечная группа симметрии FeBO<sub>3</sub>  $\bar{3}m$  ( $D_{3d}$ ), пространственная группа симметрии  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ). Параметры элементарной ячейки FeBO<sub>3</sub> могут быть определены либо в гексагональной, либо в ромбоэдрической установках, так как пространственная кристаллическая решетка имеет R-ромбоэдрический тип решётки Бравэ. Одна гексагональная элементарная ячейка состоит из трех примитивных ромбоэдрических ячеек, следовательно, её объём в три раза больше. Параметры элементарной решетки FeBO<sub>3</sub> в различных установках приведены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1. Параметры элементарной решетки FeBO<sub>3</sub> [3]**

	Гексагональная установка	Ромбоэдрическая установка
$a$ , Å	4,626(1)	5,52
$c$ , Å	14,493(6)	
$\alpha$ , °		49,54
$V$ , Å <sup>3</sup>	268,596	89,532

Ромбоэдрическая ячейка FeBO<sub>3</sub> содержит 2 формульные единицы (см. рисунок 1.1). В узлах ячейки и в ее центре располагаются атомы железа Fe,

каждый из которых окружен шестью атомами кислорода O. Атомы O, в свою очередь, образуют слегка искаженный октаэдр  $[FeO_6]$  с длиной связи Fe – O 2,0284 Å и валентными углами O – Fe – O от 88,18° до 180,00° (см. таблицу 1.2). Атомы бора и кислорода образуют плоскую треугольную группу  $[BO_3]$ , в центре которой расположен атом B, а три атома O образуют равносторонний треугольник. Расстояния B – O равны 1,379 Å, а расстояния между атомами кислорода в треугольнике 2,389 Å. В ромбоэдрической ячейке  $FeBO_3$  присутствуют две группы  $[BO_3]$ , расположенные на центральной тройной оси и связанные одна с другой центром инверсии (см. рисунок 1.1).



**Рисунок 1.1.** Элементарная ромбоэдрическая ячейка  $FeBO_3$ . XYZ – прямоугольная система координат (ПСК): OX – совпадает с осью симметрии 2-го порядка ( $C_2$ ), OZ – с главной осью ( $C_3$ ).

Различная ориентация групп  $[\text{BO}_3]$ , составляющих октаэдрическое окружение ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , приводит к существованию двух структурно неэквивалентных позиций для ионов железа: в центре и в вершинах ромбоэдра [9, 41].

Все группы  $[\text{BO}_3]$  лежат в плоскостях, перпендикулярных тройной оси. Слои октаэдров  $[\text{FeO}_6]$  чередуются слоями треугольных плоских объединений  $[\text{BO}_3]$ . Боратные группы  $[\text{BO}_3]$  распределены по слоям таким образом, что треугольники  $[\text{BO}_3]$  имеют обратную ориентацию в чередующихся слоях. Каждый октаэдр  $[\text{FeO}_6]$  имеет общие вершины с шестью другими октаэдрами  $[\text{FeO}_6]$ , тремя из верхнего слоя и тремя из нижнего слоя. В целом, кристаллическую решетку бората железа можно считать ионной, образованной ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$ , являющимися катионами, и радикалами  $\text{BO}_3^{3-}$ , выполняющими роль анионов.

**Таблица 1.2.** Межатомные расстояния и угловые соотношения для  $\text{FeBO}_3$  [3]

Межатомные расстояния, Å		Угловые соотношения, °	
Fe – O	2,0284	O – Fe – O	88,18
		O – Fe – O	91,82
		O – Fe – O	180,00
		Fe – O – Fe	125,17
B – O	1,379	O – B – O	120,00
		B – O – Fe	117,42
Fe – Fe	3,601	Fe – Fe – Fe	79,93
		Fe – Fe – Fe	100,07
		Fe – Fe – Fe	180,00

Позиции атомов в элементарной ячейке  $\text{FeBO}_3$  в обеих установках (ромбоэдрической и гексагональной) приведены в таблице 1.3. Прямоугольная система координат (ПСК) устанавливается следующим образом: начало координат находится в центре одного из ионов железа, ось ОХ совпадает с осью симметрии второго порядка  $C_2$ , ось ОY – с зеркальной плоскостью  $m$ ,

OZ – с главной осью симметрии  $C_3$  (см. рисунок 1.1).

В таблице 1.4 приведены сведения о распределении ионов  $Fe^{3+}$  по координационным сферам вокруг произвольно выбранного иона  $Fe^{3+}$ , помещенного в начало координат. Координаты рассчитаны в ПСК с учетом симметричных преобразований. Если центральный ион  $Fe^{3+}$  (0, 0, 0) рассматривать принадлежащим подрешетке 1, то первая и четвертая координационные сферы состоят из ионов подрешетки 2, а вторая и третья – из ионов подрешетки 1 [42].

**Таблица 1.3.** Координаты атомов элементарной ячейки  $FeBO_3$  [1]

Система координат	Атом	Число атомов в элементарной ячейке	Координаты, отн.ед.
Ромбоэдрическая	Fe	2	(0, 0, 0); ( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
	B	2	( $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ ); ( $\frac{3}{4}$ , $\frac{3}{4}$ , $\frac{3}{4}$ )
	O	6	$\pm(x_r, \frac{1}{2} - x_r, \frac{1}{4})$ ; $\pm(\frac{1}{2} - x_r, \frac{1}{4}, x_r)$ ; $\pm(x_r, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x_r)$
Гексагональная	Fe	6	(0, 0, 0); (0, 0, $\frac{1}{2}$ )
	B	6	(0, 0, $\frac{1}{4}$ ); (0, 0, $\frac{3}{4}$ )
	O	18	$\pm(x_h, 0, \frac{1}{4})$ ; $\pm(0, x_h, \frac{1}{4})$ ; $\pm(\textcolor{blue}{x_h}, \textcolor{brown}{x_h}, \frac{1}{4})$
$x_h = 0,2981 \text{ \AA}$ – кислородный параметр; $x_r = x_h + \frac{1}{4}$			

**Таблица 1.4.** Распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{FeBO}_3$ 

Координационная сфера	Координаты ионов $\text{Fe}^{3+}$ , Å			Расстояние $\text{Fe}_{(0,0,0)} - \text{Fe}$ , Å
	$x$	$y$	$z$	
1	-2,31	1,33	2,42	3,6
	2,31	1,33	2,42	
	0	-2,67	2,42	
	-2,31	-1,33	-2,42	
	2,31	-1,33	-2,42	
	0	2,67	-2,42	
2	2,31	4,00	0	4,62
	2,31	-4,00	0	
	-2,31	-4,00	0	
	-2,31	4,00	0	
	4,62	0	0	
	-4,62	0	0	
3	-2,31	-1,33	4,83	5,52
	2,31	-1,33	4,83	
	0	2,67	4,83	
	-2,31	1,33	-4,83	
	2,31	1,33	-4,83	
	0	-2,67	-4,83	
4	-4,62	-2,67	2,42	5,86
	4,62	-2,67	2,42	
	0	5,34	2,42	
	-4,62	2,67	-2,42	
	4,62	2,67	-2,42	
	0	-5,34	-2,42	

## 1.2 Магнитная структура бората железа

Теоретические методы расчета допустимых магнитных структур в кристаллах ромбоэдрической системы, к которой принадлежит  $\text{FeBO}_3$ , хорошо разработаны [11, 43-46]. Экспериментально, по данным магнитных [47] и

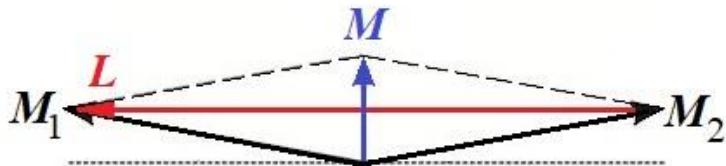
нейтронографических [48] измерений, определено, что  $\text{FeBO}_3$  является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. Установлено, что  $\text{FeBO}_3$  имеет две магнитные подрешетки. Ближайшее магнитное окружение иона железа  $\text{Fe}_1^{3+}$ , находящегося в центре элементарной ячейки, состоит из  $Z=6$  ионов второй подрешетки  $\text{Fe}_2^{3+}$ , которые составляют первую координационную сферу (см. таблицу 1.4).

Магнитные моменты  $\mu_1$  и  $\mu_2$ ,  $|\mu_1|=|\mu_2|$ , ионов  $\text{Fe}_1^{3+}$  и  $\text{Fe}_2^{3+}$  (см.рисунок 1.1) практически антипараллельны и лежат в базисной плоскости кристалла перпендикулярно оси  $C_3$  [48]. Таким образом, магнитная структура полностью определяется заданием намагниченностей подрешеток, соответствующих этим ионам:

$$\mathbf{M}_{1,2} = \frac{1}{2} n \boldsymbol{\mu}_{1,2} \quad (1.1)$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – концентрация ионов железа ( $N$  – количество ионов железа в объеме  $V$ ),  $|\mathbf{M}_1|=|\mathbf{M}_2|=M_0$  ( $M_0=520$  Гс при  $T=0$  К) [1].

Небольшое отклонение векторов  $\mu_1$  и  $\mu_2$  от антипараллельности [49] приводит к тому, что наряду с существованием антиферромагнитного момента,  $\mathbf{L}=\mathbf{M}_1-\mathbf{M}_2$ , отличным от нуля оказывается и слабый ферромагнитный момент,  $\mathbf{M}=\mathbf{M}_1+\mathbf{M}_2$ , который также лежит в базисной плоскости (см.рисунок 1.2).



**Рисунок 1.2.** Магнитная структура  $\text{FeBO}_3$

Преобразуя компоненты векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$  при помощи элементов

симметрии пространственной группы  $D_{3d}^6$ , можно получить все магнитные структуры, которые потенциально могут реализовываться в FeVO<sub>3</sub> [31]: ферромагнитное состояние ( $\mu_1$  и  $\mu_2$  параллельны), антиферромагнитное состояние ( $\mu_1$  и  $\mu_2$  строго антипараллельны) и антиферромагнитное состояние существует с ферромагнитным (между антипараллельными  $\mu_1$  и  $\mu_2$  небольшой угол «скоса»). Однако однозначный вывод о типе реализуемой в FeVO<sub>3</sub> магнитной структуры можно сделать, применив феноменологический подход к изучению свойств магнитоупорядоченных материалов, основанный на термодинамической теории фазовых переходов в кристаллических телах, развитой Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшицем [50].

В 1957 г. И.Е.Дзялошинский, базируясь на общих термодинамических соотношениях и свойствах симметрии кристаллов, построил теорию слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков [43]. Он показал, что при выполнении определенных требований к симметрии взаимного расположения магнитных ионов и их окружения появляется слабый ферромагнитный момент в результате небольшого наклона магнитных подрешеток друг относительно друга, вызванного релятивистскими взаимодействиями спин-решетка и магнитными дипольными взаимодействиями. Аналогичные результаты получил Мория [51], развивая теорию анизотропного сверхобменного взаимодействия за счет включения спин-орбитальной связи. Он показал, что антисимметричный обмен имеет смешанную спин-орбитально-обменную природу, и величина его тем больше, чем больше спин-орбитальная связь каждого из взаимодействующих ионов и чем больше обмен между ними.

На практике чаще используется феноменологический подход, при котором выражения для энергии взаимодействия записываются только из соображений симметрии, без привлечения модельных представлений. При этом используют приведенные ферромагнитный и антиферромагнитный векторы:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{M}}{M_0} \quad \text{и} \quad \mathbf{l} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{L}}{M_0} \quad (1.2)$$

Очевидно, что оба вектора также лежат в базисной плоскости,  $\mathbf{m} \perp \mathbf{l}$ ,  $|\mathbf{m}| \ll |\mathbf{l}|$  и

$$\mathbf{m}^2 + \mathbf{l}^2 = 1 \quad (1.3)$$

Согласно теории Дзялошинского [43] плотность магнитной энергии может быть разложена в ряд по степеням векторов  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$ , и для бората железа имеет вид [52]:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} Em^2 + D(l_x m_y - l_y m_x) + \frac{1}{2} al_z^2 + d(3l_x^2 - l_y^2)l_y l_z + e(l_x^4 - 14l_x^2 l_y^2 + l_y^4)(l_x^2 - l_y^2) \quad (1.4)$$

где  $E$  – обменная константа,  $D$  – константа Дзялошинского,  $a$  – константа одноосной анизотропии,  $d$  и  $e$  – константы гексагональной анизотропии.

Первый член правой части выражения (1.4) характеризует энергию обменного взаимодействия, имеющего электростатическую природу и являющегося основной причиной магнитного упорядочения. Обменная энергия в случае FeBO<sub>3</sub> является изотропной и не зависит от ориентации магнитных моментов относительно кристаллографических осей, так как орбитальный момент иона Fe<sup>3+</sup>, имеющего конфигурацию электронов 3d<sup>5</sup>, равен нулю.

Второй член в выражении (1.4) антисимметричен по отношению к перестановке номеров магнитных подрешеток и описывает энергию взаимодействия Дзялошинского, приводящего к возникновению слабого ферромагнетизма. Обычно для количественной характеристики взаимодействия Дзялошинского вводят поле Дзялошинского, величина которого во многих антиферромагнетиках достигает 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> Э, тогда как обменное поле симметричного обмена – величина порядка 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Э.

Последние три слагаемых в выражении (1.4) описывают энергию магнитной анизотропии. При этом слагаемое с константой  $a$  описывает энергию одноосной анизотропии, а слагаемые с константами  $d$  и  $e$  – энергию

анизотропии, возникающей в базисной плоскости.

### 1.3 Изоморфное замещение

Получение новых материалов с необходимыми свойствами позволяет не только совершенствовать современные технологии, но и развивать принципиально новые научные подходы к решению фундаментальных задач. Одним из наиболее развитых инструментов для трансформации свойств уже имеющихся монокристаллических материалов является метод изоморфного замещения.

В кристаллографии под изоморфизмом понимают взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах, т.е. образование смешанных кристаллов (твердых растворов), при котором разнородные атомы, молекулы, ионы или их комплексные группировки могут находиться в сходных позициях кристаллической структуры.

Интенсивное развитие данного метода обусловлено возможностью получения твердых растворов, являющихся основой разработки и создания новых материалов для современной техники. Данный метод позволяет:

- формировать новые полезные для практики свойства искусственных неорганических, полимерных и композиционных материалов (полупроводников, ферромагнетиков, пьезо- и сегнетоэлектриков, люминофоров, лазерных материалов и др.);
- решать задачи количественного предсказания областей смесимости и распада твердых растворов;
- выявлять связи между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами твердых растворов;
- выполнять фундаментальные исследования отдельных механизмов, формирующих то или иное свойство материала.

С уверенностью определить, будет ли в данной системе образовываться твердый раствор и каковы его границы, можно лишь экспериментально. Однако, существует ряд эмпирических правил изоморфизма: правило Ретгерса, правило Вегарда, правило Гольдшмидта, Ферсмана и т.п., помогающих установить потенциальную возможность образования твердых растворов [53]. Из этих правил следует, что изоморфное замещение возможно при выполнении условий [54]:

- ионные радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более, чем на  $\Delta r < 15\%$  от меньшего значения при тождестве знака заряда;
- электроотрицательности замещающих друг друга атомов должны быть близки (при прочих равных условиях).

Несмотря на важность и обязательность первого условия, оно не является достаточным. Было замечено, что с увеличением разности электроотрицательностей уменьшаются изоморфные возможности данной пары ионов. Второе условие дополняет первое и поясняет возможность образования изоморфных рядов веществ, где различие в ионных радиусах взаимозамещающихся ионов превышает 15%. При этом замещения могут быть простыми (изовалентными), сложными (замещения с добавлением и вычитанием, замещение с заменой положения) и комбинированными.

Процесс замещения частиц одинаковой валентности носит название изовалентного изоморфизма, разновалентных – гетеровалентного [55]. В рядах изовалентных замещений замена одних атомов другими происходит без изменения общего числа атомов в структуре, при этом ион с меньшим радиусом входит в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию.

Борат железа  $\text{FeBO}_3$  обладает уникальным сочетанием физических свойств, механизмы формирования которых в настоящее время все еще недостаточно изучены. Известна целая линейка изоструктурных боратов с

общей формулой  $\text{Me}^{\text{III}}\text{BO}_3$ , принадлежащих к тригональной пространственной группе симметрии  $D_{3d}^6$ . В качестве катиона  $\text{Me}^{3+}$  могут выступать ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и др. [2, 3, 56-58]. Параметры элементарной решетки этих кристаллов в гексагональной установке приведены в таблице 1.5. Такие соединения обладают набором физических свойств [59-61], позволяющих их использовать в качестве активных элементов в магнитооптических устройствах, фотолюминесцентных материалов, лазерных сред, сцинтилляционных и магнитных материалов.

**Таблица 1.5.** Параметры элементарных ячеек кристаллов  $\text{MeBO}_3$

Состав	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Источник
$\text{AlBO}_3$	4,4638(3)	13,745(1)	[56]
$\text{GaBO}_3$	4,5659(1)	14,1764(4)	[62]
$\text{ScBO}_3$	4,754(1)	15,277(1)	[60]
$\text{InBO}_3$	4,8180(4)	15,4290(3)	[58]

В то же время наряду с боратами  $\text{MeBO}_3$  возможны и изоморфно-замещенные твердые растворы  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и др.), где часть ионов железа замещена ионами других металлов. Безусловно, для изучения природы формирования магнитных свойств кристалла  $\text{FeBO}_3$  удобно использовать диамагнитно-разбавленные моноокристаллы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$ , в которых часть парамагнитных ионов железа изоморфно замещается диамагнитными примесями. Этот подход позволяет исследовать отдельные механизмы, формирующие то или иное свойство кристалла, а также целенаправленно формировать характеристики материала.

В качестве диамагнитной примеси могут быть использованы ионы, приведенные в таблице 1.6, где также собраны данные, позволяющие судить о возможности взаимного замещения в структуре  $\text{FeBO}_3$ .

**Таблица 1.6.** Ионные радиусы и электроотрицательности различных металлических ионов

Ион	Ионный радиус, $r$ , Å [63]	Разность радиусов, $\Delta r = \frac{ r_{\text{Fe}} - r }{r_{\min}} \cdot 100\%$	Электро-отрицательность, $\chi$ , отн.ед. [64]	Разность электро-отрицательностей, $\Delta\chi =  \chi_{\text{Fe}} - \chi $ , отн.ед.
Fe <sup>3+</sup>	0,645	-	1,83	-
Ga <sup>3+</sup>	0,62	4	1,81	0,02
Al <sup>3+</sup>	0,535	20	1,61	0,22
Sc <sup>3+</sup>	0,745	16	1,36	0,47
In <sup>3+</sup>	0,80	24	1,78	0,05

Исходя из данных таблицы 1.6, наиболее подходящий замещающий диамагнитный ион – Ga<sup>3+</sup>, т.к. и разность радиусов  $\Delta r < 15\%$ , и электроотрицательности ионов железа и галлия – близки. Следовательно, возможно образование непрерывного ряда замещений ( $0 \leq x \leq 1$ ), что дает возможность проследить трансформацию магнитных свойств во всем диапазоне замещений. В случае изоморфно-замещенных рядов Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>VO<sub>3</sub> октаэдрическая позиция, занимаемая ионом Fe<sup>3+</sup> в чистом FeVO<sub>3</sub>, может быть случайным образом занята диамагнитным ионом Ga<sup>3+</sup>. Вероятность нахождения в каждом конкретном октаэдрическом узле решетки того или иного иона зависит от параметра состава  $x$ .

Необходимо отметить, что все вышеперечисленные ионы вполне могут быть использованы в качестве изоморфной примеси в монокристаллах на основе бората железа, имеющих ромбоэдрическую структуру. При получении монокристаллических структур типа Fe<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>VO<sub>3</sub> следует учесть, что замещающий ион сам по себе является дефектом, при этом может наблюдаться довольно сильное искажение кристаллической решетки, в зависимости от размеров и количества замещающих ионов. Изменение параметров решетки при разбавлении FeVO<sub>3</sub> ионами Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> и др. представлено в работе [65], исследования проводились на поликристаллических образцах. На

на рисунке 1.3 видно, что размер элементарной ячейки изменяется линейно, согласно закону Вегарда:

$$\begin{aligned} a_{\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3} &= xa_{\text{FeBO}_3} + (1-x)a_{\text{MeBO}_3} \\ c_{\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3} &= xc_{\text{FeBO}_3} + (1-x)c_{\text{MeBO}_3} \end{aligned} \quad (1.5)$$

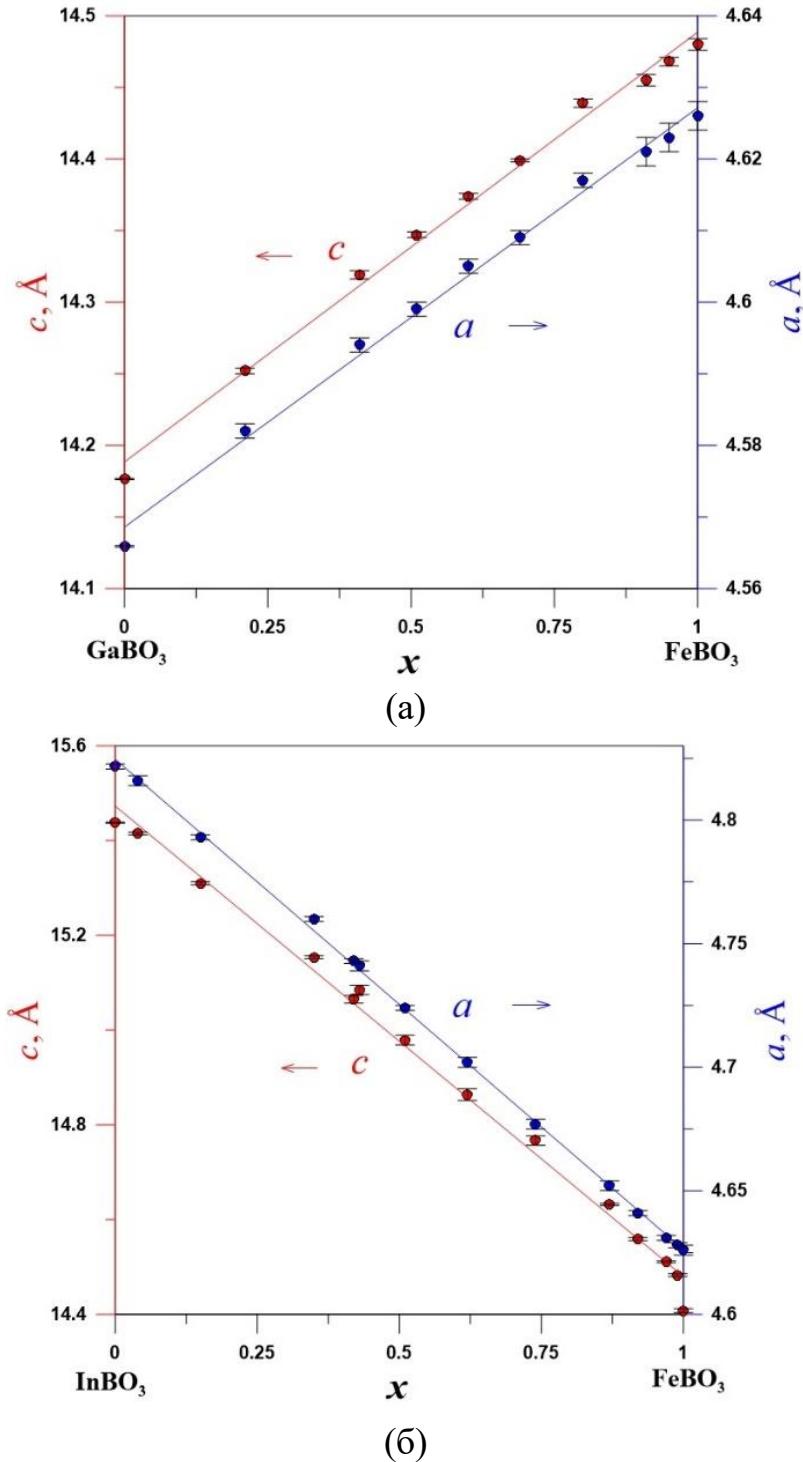


Рисунок 1.3. Зависимость параметров гексагональной ячейки для (а) –  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  и (б) –  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{BO}_3$  [65]

Учитывая размеры ионных радиусов (см. таблицу 1.6) и параметры гексагональной элементарной ячейки для кристаллов  $\text{MeBO}_3$ , приведенные в таблице 1.5, видим, что изменение параметров элементарной ячейки в процессе изоморфного замещения напрямую связано с размером замещающего иона. Если ионный радиус примеси больше, чем у ионов, формирующих основную матрицу, происходит увеличение параметров решетки, и наоборот. Данная тенденция хорошо видна на рисунке 1.3. При введении  $\text{Ga}^{3+}$  с ионным радиусом меньше, чем у  $\text{Fe}^{3+}$  (см. таблицу 1.6), формирующих основную матрицу, происходит уменьшение размеров элементарной ячейки. И наоборот, при введении  $\text{In}^{3+}$ , имеющего большие, по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$ , размеры (см. таблицу 1.6), параметры  $a$  и  $c$  увеличиваются, о чем свидетельствует угол наклона графика.

Замещение части магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в борате железа  $\text{FeBO}_3$  диамагнитными ионами приводит к изменению магнитных характеристик [2, 66]. С другой стороны, введение атомов другого сорта значительно влияет на степень совершенства кристаллической структуры синтезируемых кристаллов [67]. Таким образом, поиск примесных ионов, негативное влияние которых на качество образцов было бы минимально, имеет важное значение. Кроме того, т.к. примесь сама по себе является дефектом в диамагнитно-разбавленных монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  (и неизбежно снижает качество образцов), то необходимо минимизировать другие возможные причины снижения качества кристаллов, что достигается развитием технологии синтеза.

## **Основные результаты главы 1**

Проведен анализ кристаллической и магнитной структуры бората железа.

Показано, что использование в качестве модельных объектов изоморфно замещенных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$ , где  $\text{Me}$  – диамагнитный ион,

целесообразно при изучении трансформации магнитных свойств и внутрикристаллических полей, механизмы формирования которых имеют разную природу и, следовательно, разную концентрационную зависимость. Выявлена необходимость поиска примесных диамагнитных ионов, негативное влияние которых на качество монокристаллических структур на основе бората железа было бы минимально.

## Глава 2 Синтез монокристаллических структур на основе бората железа

Получение кристаллов  $\text{FeBO}_3$  возможно несколькими способами:

- методом твердофазного синтеза в результате реакции между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [47]. Полученные таким образом образцы являются поликристаллическими и, как правило, в них регистрируется присутствие фазы ортобората  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ . Такой метод синтеза может быть применен, если нет особых требований к кристаллическому качеству  $\text{FeBO}_3$ , например, для использования в литий-ионных аккумуляторах [68].
- методом газотранспортного синтеза получают изометричные довольно крупные (ок.1 см), с хорошей огранкой монокристаллы  $\text{FeBO}_3$ . Впервые эта технология описана в работе Диля [69]. Одним из положительных аспектов данного метода является возможность влиять на форму растущего кристалла при помощи предварительного отбора затравочных кристаллов [70].
- раствор-расплавным методом получают высокосовершенные монокристаллы  $\text{FeBO}_3$  в виде тонких базисных пластин.

После получения  $\text{FeBO}_3$  в 1963 г. множество исследований по раствор-расплавному синтезу этого кристалла было посвящено поиску оптимальных соотношений кристаллообразующих веществ и растворителя, а также подбору соответствующих температурных режимов и способов извлечения синтезированных кристаллов.

В работах [2, 71-73] синтез монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  производился с применением висмутового растворителя в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , в интервале температур 890-820°C. При этом скорости охлаждения раствора-расплава варьировались от 0,5 до 1,6°C/ч. Кристаллы получались мелкие,

низкого качества, часто с примесью Ві, в продуктах кристаллизации присутствовали  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ .

Чтобы избежать захват компонент растворителя растущими кристаллами, в работе [74] впервые было предложено применение борсвинцового растворителя, при этом использовались довольно высокие температуры около 1000°C и скорость охлаждения до 9°C/ч. В результате такого быстрого охлаждения монокристаллы  $\text{FeBO}_3$  разрушались в процессе затвердевания раствор-расплава. Пластинчатые монокристаллы  $\text{FeBO}_3$  размерами до 6 мм были получены авторами [66] при более низкой температуре (охлаждение от 900 до 600°C) и меньшей скорости охлаждения 3°C/ч.

С целью сохранения крупных образцов, а также для повышения качества синтезируемых кристаллов  $\text{FeBO}_3$  был разработан метод «на затравку» [75]. Для повышения гомогенности раствор-расплава его перемешивали, вращая затравкодержатель со скоростью 40-50 об/мин. Температурный режим (950-830°C) и довольно низкая скорость снижения температуры (1-4°C/сутки) обеспечивали разрастание затравочных кристаллов до 8 мм в поперечнике.

Раствор-расплавный синтез успешно применяют и для получения изоструктурных борату железа соединений типа  $\text{MBO}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe, Ga, In, Sc, Lu}$ ) [76]. Авторы получили зависимости скоростей роста граней кристаллов  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$  от величины переохлаждения раствора-расплава, а также в узком диапазоне переохлаждения синтезировали объемные кристаллы  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$  (3-6 мм) методом «на затравку».

Проблема извлечения синтезированных образцов из раствора-расплава в статье [77] решена при помощи слива высокотемпературного раствора-расплава путем переворота ростовой печи. Однако авторам не удалось достичь повторяемости результатов, достаточного выхода и однофазности продуктов кристаллизации. По утверждению авторов в результате кристаллизации обнаруживались побочные железосодержащие фазы, а также твердый осадок

на дне, и в 10-30% случаев фаза FeBO<sub>3</sub> не выявлялась.

Применение описанных в [78] состава шихты Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,03-6,57 масс.%) - PbF<sub>2</sub> (29,74-30,01 масс.%) - PbO (13,31-13,89 масс.%) - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (остальное) и температурного режима (920-810°C, скорость охлаждения 0,1°C/ч) дает возможность получать пластинчатые монокристаллы FeBO<sub>3</sub> хорошего качества. Для разработки температурного режима и достижения однофазности продуктов кристаллизации при синтезе диамагнитно разбавленных боратов Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> в работе [79] использована комбинация зондового метода и метода дифференциально-термического анализа, разработаны составы шихты и соответствующие им температурные режимы.

Несмотря на то, что метод раствор-расплавной кристаллизации в некоторых аспектах является спонтанным, он позволяет технически просто осуществить процесс кристаллизации сложных многокомпонентных систем и широко используется при поисковых работах, направленных на получение новых кристаллических материалов, которые в силу определенных причин не могут быть получены другими методами [80-82]. Прежде всего это касается инконгруэнтно плавящихся кристаллов, к которым относится борат железа и монокристаллы на его основе.

## **2.1 Особенности раствор-расплавного синтеза монокристаллических структур на основе FeBO<sub>3</sub>**

### ***2.1.1 Ростовая установка***

Технология выращивания монокристаллических структур на основе бората железа требует специального ростового оборудования и оснастки. Применение довольно агрессивного растворителя обуславливает необходимость использования платиновых тиглей. Этот материал устойчив по отношению к окислам, к смене температур и может быть использован при

температурах до 1600°C. Раствор-расплавный синтез монокристаллов на основе бората железа осуществлялся в ростовой установке, основными элементами которой являются: печь сопротивления, силовой блок, подъемно-вращающее устройство с затравкодержателем, регулятор температуры, управляющая и контрольная термопары [83].

Основным функциональным узлом экспериментальной ростовой установки является шахтная электропечь СШОЛ1.3/12-И1 (1, рисунок 2.1), которая обеспечивает:

- возможность плавного изменения температуры;
- быструю стабилизацию температуры;
- равномерность распределения тепла внутри печи;
- возможность неоднократно воспроизводить тот или иной температурный режим.

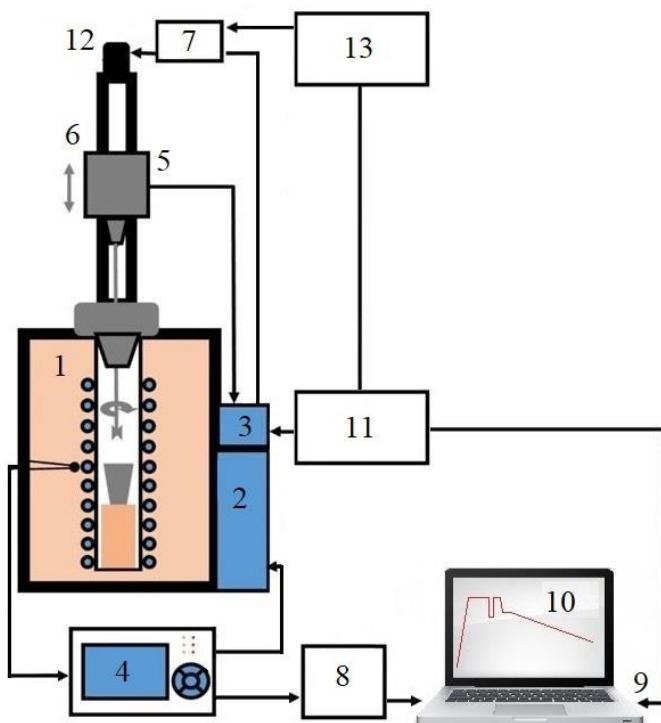
Главным недостатком электропечи СШОЛ1.3/12-И1 является открытый тип спирального нагревателя. Такая конструкция не позволяет проводить процессы в агрессивных средах. Для устранения этого недостатка в рабочей зоне печи установлена высокотемпературная керамическая труба, которая исключает негативное воздействие на нагреватель и позволяет избежать электрического короткого замыкания. Исследования можно проводить в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1200°C. Точность поддержания температуры составляет  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Для успешного синтеза важно обеспечить безградиентную зону внутри шахты печи, достаточную для размещения тигля с раствор-расплавом. Глубина шахты электропечи СШОЛ-1.3/12-И1 составляет  $h = 32$  см. В печах сопротивления с одной нагревательной обмоткой максимально стабильная температура наблюдается в центральной части шахты, поэтому используется керамическая подставка высотой 10 см ( $\approx 1/3h$ ) для фиксации ростового тигля.

Градиент в шахте печи представлен на рисунке 2.2. Температура на управляющей термопаре 850°C. Видно, что в диапазоне 10-17 см

обеспечивается температурная зона с отклонением от заданной температуры не больше 1°C, достаточная для установки ростового тигля.

Автоматическое управление технологическим процессом синтеза осуществляется при помощи четырехканального программного регулятора температуры ТЕРМОДАТ-19Е5 (4, рисунок 2.1), который сопряжен с силовым блоком печи (3, рисунок 2.1) с сохранением функций аварийных блокировок. Принципиальная схема сопряжения представлена на рисунке 2.3.



**Рисунок 2.1.** Блок-схема экспериментальной ростовой установки:

- 1 – электропечь шахтная СШОЛ-1.3/12-И1;
- 2 – силовой блок электропечи;
- 3 – пульт управления;
- 4 – программный регулятор ТЕРМОДАТ-19Е5;
- 5 – верхнеприводное перемешивающее устройство SMR-308;
- 6 – модуль линейного перемещения CBX 1605-1000;
- 7 – драйвер ACS606;
- 8 – конвертер RS485/USB;
- 9 – вход USB;
- 10 – компьютер;
- 11 – контроллер PLC 001-G2;
- 12 – серводвигатель BLM57180-1000;
- 13 – импульсные источники питания LPS-150-48, RS-15-12.

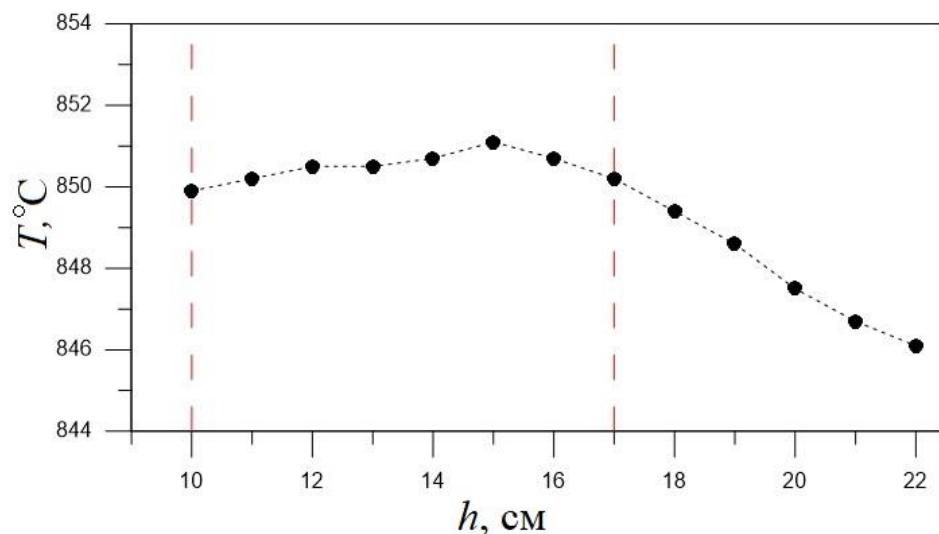


Рисунок 2.2. Температурный градиент в шахте печи

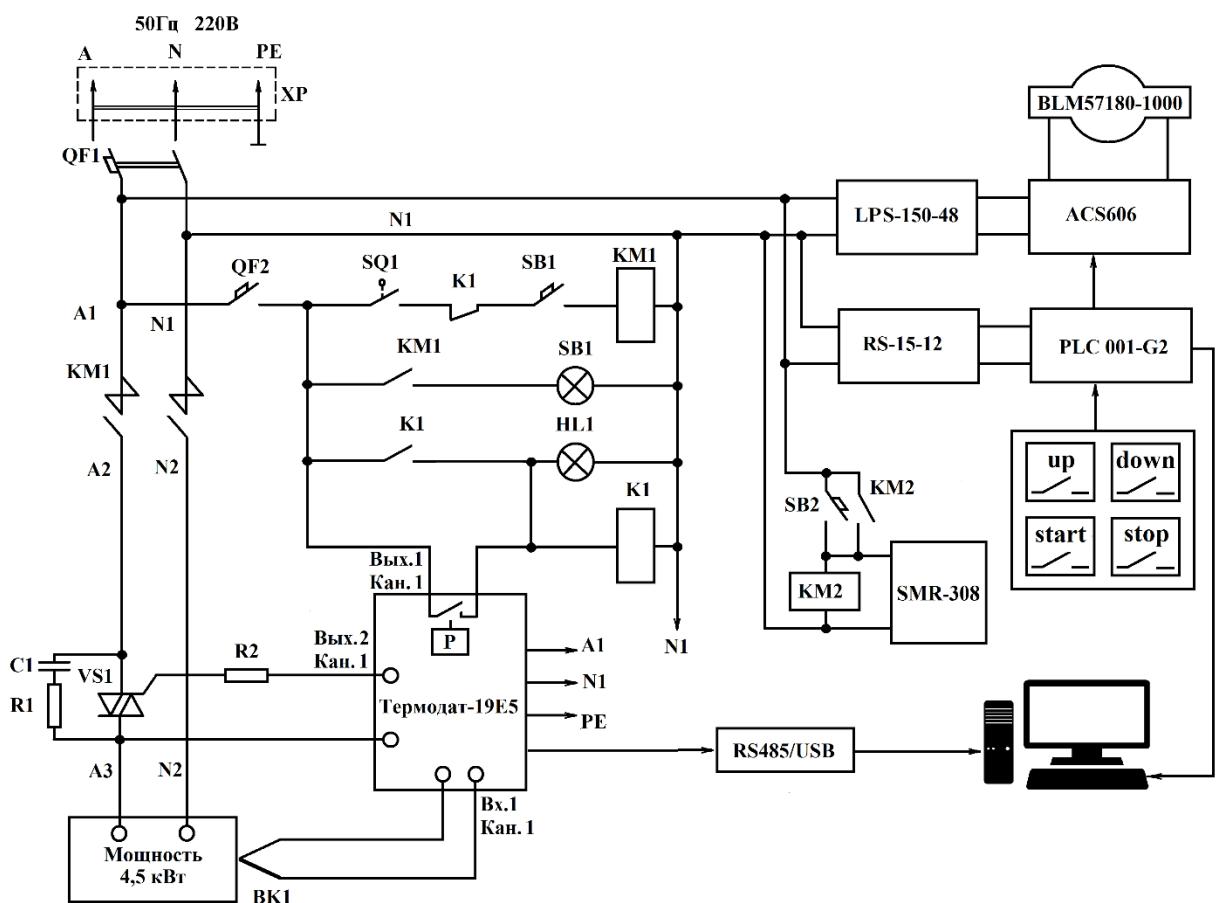


Рисунок 2.3. Принципиальная схема сопряжения силового блока ростовой печи СШОЛ-1.3/12-И1 с терморегулятором ТЕРМОДАТ-19Е5 и электромеханическим модулем (условные обозначения см. Приложение)

Рабочий спай управляющей термопары находится в непосредственной близости от спирального нагревателя. Потенциальный сигнал термопары

поступает на вход 1 канала 1 терморегулятора ТЕРМОДАТ-19Е5 (см.рисунок 2.3). Остальные каналы терморегулятора могут использоваться для контроля и автоматической записи изменения температуры в рабочей зоне печи. Большой дисплей позволяет наблюдать за качеством регулирования и контролировать технологический процесс. Все параметры могут отображаться на дисплее прибора в режиме «графика» или передаваться на компьютер (10, рисунок 2.1) с использованием конвертера RS485/USB (8, рисунок 2.1) для дальнейшей обработки программой «TermodatNET».

Сформированный ШИМ (широко-импульсная модуляция) сигнал с выхода 2 канала 1 поступает на вход силового блока печи (см. рисунок 2.3). Для сопряжения регулятора температуры с силовым блоком в электрическую схему последнего внесены соответствующие изменения (см. рисунок 2.3). Сигнал датчика температуры «холодных спаев», установленного в месте подсоединения термопары, автоматически учитывается терморегулятором при вычислении температуры.

Для выполнения механических манипуляций в ходе ростового процесса (перемещение с заданной скоростью перемешивающего устройства или помещение затравкодержателя в необходимую зону тигля) использован модуль линейного перемещения СВХ 1605-1000 (6, рисунок 2.1), закрепленный строго вертикально. Винт перемещения каретки в вертикальном направлении приводится во вращательное движение серводвигателем BLM57180-1000 (12, рисунок 2.1). Драйвер ACS606 (7, рисунок 2.1) обеспечивает связь двигателя с контроллером PLC 001-G2 (11, рисунок 2.1). Перемещение каретки с заданным ускорением, скоростью и точным позиционированием осуществляется контроллером с применением программы «PLC00x-G2 Configurator». Серводвигатель, драйвер и контроллер получают питание от импульсных источников тока LPS-150-48, RS-15-12 (13, рисунок 2.1).

Перемешивание раствора-расплава осуществляется при помощи верхнеприводного перемешивающего устройства SMR-308 (5, рисунок 2.1),

установленного на каретке модуля перемещения. Перемешивающее устройство снабжено цанговым патроном, позволяющим закреплять керамическую трубку или стержень диаметром 7 мм для крепления затравкодержателя или мешалки. Частота вращения патрона 0-375 об/мин с возможностью изменения направления вращения. На цифровом дисплее отображается установленная частота вращения, изменяя которую можно контролировать подачу кристаллообразующих веществ к растущему кристаллу.

Разработанная схема ростовой установки обеспечивает автоматизацию процесса синтеза монокристаллических структур на основе бората железа и позволяет:

- производить манипуляции с кристаллодержателем, позиционируя его в заданной области раствор-расплава, или перемешивающим устройством, вращая его с различной скоростью, а также извлекать синтезированные образцы;
- управлять тепловым узлом установки согласно запланированному температурному режиму;
- усиливать и регистрировать сигнал с термопар;
- отображать на монитор информацию о процессах, происходящих в раствор-расплавной системе;
- сохранять полученные данные в памяти компьютера с последующим их использованием.

### ***2.1.2 Методика раствор-расплавной кристаллизации***

Процесс раствор-расплавного синтеза монокристаллов на основе бората железа обычно состоит из стандартного набора действий [84]:

- 1) Просушка исходных реагентов при температуре 100-120°C в течение суток.

- 2) Смешивание кристаллообразующих оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  с растворителем  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  в необходимой пропорции.
- 3) Предварительное наплавление полученной смеси в муфельной печи при температуре  $900^\circ\text{C}$  для достижения высокой степени заполнения тигля. Наплавление осуществляется малыми порциями (2-3 г), через 15-20 мин.
- 4) Помещение наполненного тигля в рабочую безградиентную зону ростовой печи.
- 5) Гомогенное плавление.
- 6) Процесс роста монокристаллов.
- 7) Охлаждение, извлечение тигля из ростовой установки.
- 8) Извлечение кристаллов из тигля.

Исходя из требований к качеству и/или количеству синтезируемых кристаллов, последние два пункта могут быть переставлены местами. Процесс извлечения синтезированных монокристаллов до затвердевания раствора-расплава является отдельной технологической задачей, так как оставающий раствор-расплав оказывает негативное влияние на синтезированные монокристаллы. Для повышения структурного совершенства монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  проведена модернизация стандартной технологии синтеза для предотвращения появления механических напряжений в кристаллах и разрушения больших образцов в процессе синтеза и извлечения их из раствора-расплава. Параметры кристаллизации (состав шихты, температурный режим, способ извлечения синтезированных образцов) взаимозависимы, поэтому достижение лучших результатов требует оптимизации каждого из них.

### ***2.1.3 Температурный режим***

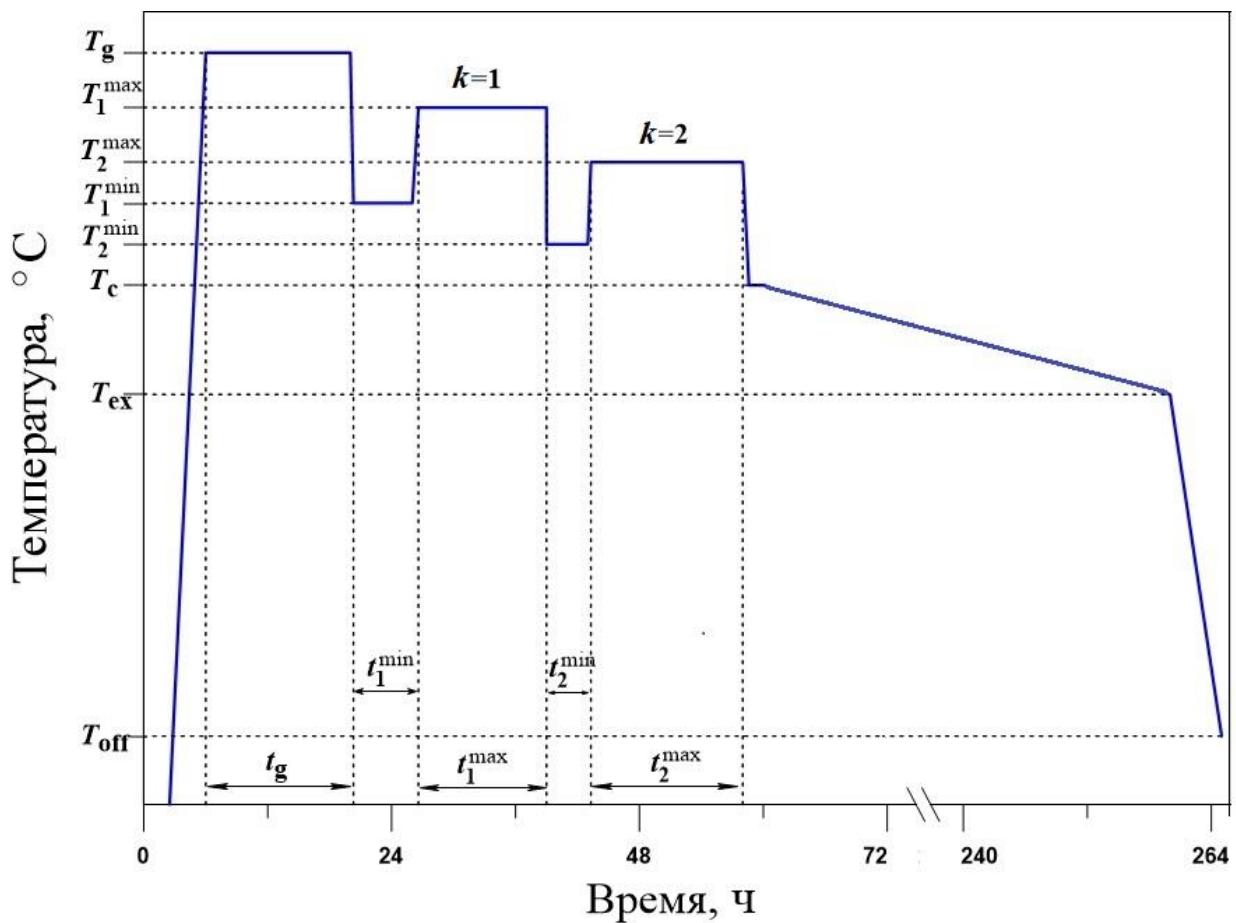
Температурный режим кристаллизации монокристаллических структур на основе бората железа состоит из следующих этапов:

- 1) нагрев до температуры гомогенизации  $900\text{-}950^\circ\text{C}$  за 3-6 ч;

- 2) гомогенизация раствор-расплава в течение 1-2 суток, включающая 2-3 резких температурных броска 900-800°C с последующей изотермической выдержкой в течение 4-12 ч, которые служат повышению степени однородности раствора-расплава;
- 3) резкий сброс температуры (за 20 мин) до 805-825°C, позволяющий исключить появление побочных фаз;
- 4) выдержка 0,5-2 ч для температурной стабилизации раствора-расплава;
- 5) медленное снижение температуры со средней скоростью 0,10-0,35°C/ч до температуры извлечения образцов (760-780°C), происходит непосредственно рост монокристаллов;
- 6) охлаждение печи до 400-500°C со скоростью 40-80°C/ч;
- 7) выключение.

Типовой температурный режим раствор-расплавной кристаллизации монокристаллических структур на основе  $\text{FeBO}_3$  представлен на рисунке 2.4. При описании кристаллизации удобно использовать следующий набор основных температурных и временных характеристик:

1	Температура предварительной гомогенизации, °C	$T_g$
2	Длительность предварительной гомогенизации, ч	$t_g$
3	Количество температурных бросков, шт.	$k$
4	Минимальная температура броска, °C	$T_k^{\min}$
5	Длительность изотермической выдержки при $T_k^{\min}$ , ч	$t_k^{\min}$
6	Максимальная температура броска, °C	$T_k^{\max}$
7	Длительность изотермической выдержки при $T_k^{\max}$ , ч	$t_k^{\max}$
8	Температура начала кристаллизации, °C	$T_c$
9	Температура извлечения кристаллов, °C	$T_{\text{ex}}$
10	Скорость снижения температуры до $T_{\text{ex}}$ , °C/ч	$V_c$
11	Температура выключения, °C	$T_{\text{off}}$
12	Скорость охлаждения до $T_{\text{off}}$ , °C/ч	$V_{\text{off}}$



**Рисунок 2.4.** Температурный режим синтеза монокристаллических структур на основе бората железа

#### 2.1.4 Извлечение синтезированных монокристаллов

Для получения высокосовершенных монокристаллических структур на основе бората железа разработаны два технологических режима [85]:

- в открытом тигле (ОТ), с использованием затравкодержателя;
- в закрытом тигле (ЗТ), так называемый, режим «с переворотом».

При кристаллизации в открытом тигле синтез проводится на затравку. В высокотемпературный раствор-расплав опускается затравкодержатель, использование которого в качестве перемешивающего устройства позволяет получить гомогенный высокотемпературный раствор-расплав. Затравкодержатель также может служить зондом, позволяя контролировать зарождение необходимых кристаллических фаз. Подбором скорости вращения

затравкодержателя обеспечивается равномерная подача кристаллообразующих компонент к растущему кристаллу. Чтобы минимизировать риск возникновения механических напряжений в синтезированных образцах, их необходимо извлечь до затвердевания раствор-расплава (при  $T_{ex}=780\text{-}790^{\circ}\text{C}$ ), что осуществляется путем медленного подъема затравкодержателя. Скорость поднятия регулируется таким образом, чтобы монокристаллы не потрескались в результате теплового удара при остывании до комнатной температуры в процессе подъема.

Применение второго режима (в закрытом тигле) обеспечивает возможность слива раствора-расплава при высокой температуре. В ходе этого технологического режима тигель с однородным раствором-расплавом накрывается платиновой сеткой и другим аналогичным тиглем (тигель-крышка). Тигли тщательно завальцовываются, чтобы исключить вытекание раствора-расплава; упаковываются в контейнер из огнеупорного кирпича и помещаются в ростовую печь. На торцах контейнера закреплены тяги из никромовой проволоки, предназначенные для манипуляций с ним. По окончании синтеза контейнер с тиглями извлекают из печи, производят плавный переворот и вновь помещают в печь до окончательного остывания. В результате раствор-расплав стекает в тигель-крышку, а синтезированные образцы остаются на сетке, что исключает риск возникновения механических напряжений в кристаллах при их охлаждении в раствор-расплаве. Следует отметить, что состав шихты для закрытого тигля отличается от состава, используемого при кристаллизации в открытом тигле (см. таблицу 2.1) [86].

**Таблица 2.1.** Состав шихты для синтеза  $\text{FeBO}_3$ , масс.%

Технологический режим	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$
ОТ	5,73	51,23	29,31	13,73
ЗТ	4,91	58,29	25,01	11,79

Окончательная очистка и отделение синтезированных образцов от

раствор-расплава проводится путем кипячения в 20% растворе азотной кислоты.

## **2.2 Восстановление использованного раствора-расплава при синтезе бората железа**

При синтезе бората железа,  $\text{FeBO}_3$ , раствор-расплавным методом [87] масса полученных кристаллов обычно в 2-3 раза меньше массы, которая по расчетам соответствовала бы полному расходу кристаллообразующих компонентов, а высокосовершенных кристаллов с размером в базисной плоскости более 5 мм в результате одной удачной кристаллизации вообще можно получить всего несколько штук. Это означает, что в оставшемся после кристаллизации раствор-расплаве присутствуют кристаллообразующие вещества, которые могли бы быть задействованы в росте  $\text{FeBO}_3$  при повторном использовании этого раствора-расплава. Многократное использование раствора-расплава для синтеза монокристаллических структур на основе бората железа дает возможность существенно уменьшить расход дорогостоящих реагентов (например, таких как  $^{57}\text{FeBO}_3$ ) и тем самым повысить эффективность раствор-расплавного метода.

В результате работы было предложено два способа восстановления раствора-расплава для дальнейшего использования:

- добавление израсходованного оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [88];
- растворение дефектных кристаллов  $\text{FeBO}_3$  [89].

### ***2.2.1 Способ повторного использования раствора-расплава при синтезе бората железа***

Способ реализуется следующим образом. Слитый после синтеза  $\text{FeBO}_3$  раствор-расплав исследуют методом РФА для определения концентрации

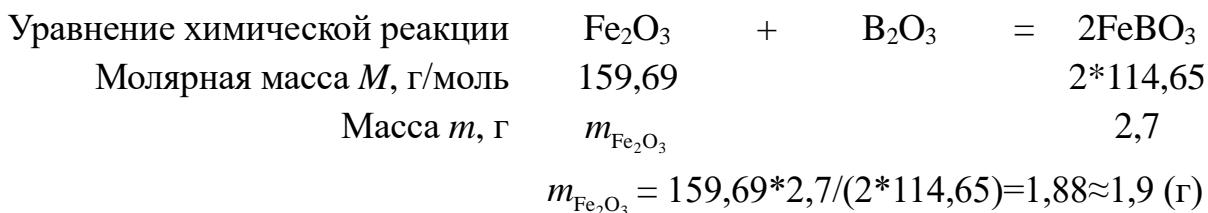
железа  $W_{\text{Fe}}$  [масс.%] и свинца  $W_{\text{Pb}}$  [масс.%]. Исходя из возможностей прибора «Rigaku Supermini200» (разрешающая способность установки не позволяет регистрировать бор и кислород) и предположения, что количество растворителя остаётся постоянным, а оксид бора взят с избытком, в качестве контрольного параметра состояния раствор-расплава выбрано соотношение  $n_p = \frac{W_{\text{Fe}}}{W_{\text{Pb}}}$ . Расчетное значение параметра  $n_p$  в исходном растворе-расплаве при использовании составов, указанных в таблице 2.1, составляет  $\sim 0,1$ . В слитом раствор-расплаве значение параметра  $n_p$  ниже расчетного. Зная массу полученных кристаллов  $\text{FeBO}_3$ , вычисляют массу израсходованного оксида железа. Затем раствор-расплав восстанавливают путем разогрева до  $900^\circ\text{C}$  и добавления в него рассчитанного количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , проводят гомогенизацию восстановленного раствора-расплава при температуре  $900\text{-}950^\circ\text{C}$  в течение суток. Восстановленный таким образом раствор-расплав снова исследуют методом РФА для контроля состояния, определяя параметр  $n_p$ , и при приближении его значения к исходному используют раствор-расплав для повторного синтеза  $\text{FeBO}_3$  «на затравку».

При повторном использовании раствора-расплава для синтеза бората железа необходимо:

- определить количество оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , израсходованного при синтезе монокристаллов  $\text{FeBO}_3$ ;
- досыпать порошкообразный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в разогретый до  $900^\circ\text{C}$  раствор-расплав,
- провести гомогенизацию восстановленного раствора-расплава,
- повторно использовать восстановленный раствор-расплав для синтеза монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  методом «на затравку» в открытом тигле.

Ниже в качестве примера приведено подробное описание одной из кристаллизаций. Синтез  $\text{FeBO}_3$  проводился в системе:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8,33 г) –  $\text{B}_2\text{O}_3$  (99,11 г) –  $\text{PbO}$  (42,50 г) –  $\text{PbF}_2$  (20,06 г). Расчет показал, что взятое количество

оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  потенциально может обеспечить получение 11,96 г кристаллов  $\text{FeBO}_3$ . При применении технологического режима «с переворотом» получено 2,7 г кристаллов, на что по расчетам ушло 1,9 г оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



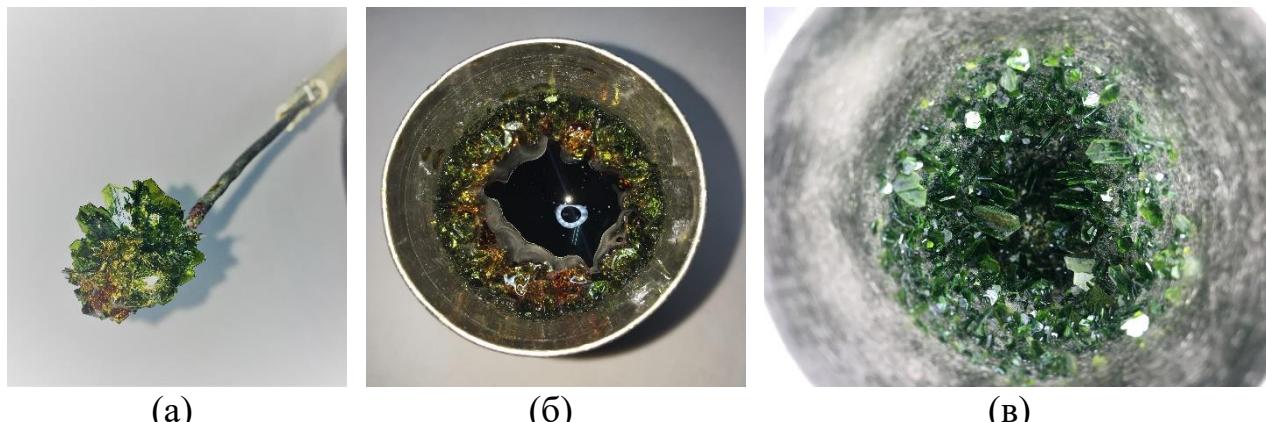
РФА исследование слитого раствор-расплава показало, что контрольный параметр  $n_p$  снизился до 0,057. После досыпки 1,9 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в разогретый раствор-расплав и его гомогенизации при 900°C в течение суток контрольный параметр  $n_p$  увеличился до 0,076.

Повторная кристаллизация с использованием восстановленного раствор-расплава проводилась в открытом тигле «на затравку» с применением следующего температурного режима (см. таблицу 2.2):

**Таблица 2.2. Температурный режим синтеза  $\text{FeBO}_3$  из восстановленного раствор-расплава**

$T_g, ^\circ\text{C}$	$t_g, \text{ ч}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$V_c, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	$T_{ex}, ^\circ\text{C}$	$T_{off}, ^\circ\text{C}$	$V_{off}, ^\circ\text{C}/\text{ч}$
900	24	810	0,24	780	500	70

В результате повторной кристаллизации было получено 2,65 г кристаллов  $\text{FeBO}_3$  (см. рисунок 2.5).



**Рисунок 2.5.** Результат кристаллизации: (а) – монокристаллы FeBO<sub>3</sub> на затравкодержателе; (б) – тигель после кристаллизации с кристаллами и раствором-расплавом; (в) – тигель с кристаллами после кипячения в 20% растворе HNO<sub>3</sub>

### 2.2.2 Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе $^{57}\text{FeBO}_3$

Этот способ заключается в том, что после синтеза  $^{57}\text{FeBO}_3$  раствор-расплав сливают, среди синтезированных кристаллов отбирают высокосовершенные монокристаллы  $^{57}\text{FeBO}_3$  с размерами более 5 мм в поперечнике без видимых дефектов поверхности для дальнейших высокотехнологичных применений, а оставшиеся кристаллы  $^{57}\text{FeBO}_3$  используют для восстановления раствора-расплава, растворяя их при 900°C. При этом проводится тщательная гомогенизация при следующем температурном режиме (см. таблицу 2.3):

**Таблица 2.3.** Температурный режим гомогенизации при восстановлении раствора-расплава

$T_g, ^\circ\text{C}$	$t_g, \text{ч}$	$k, \text{шт.}$	$T_1^{\min}, ^\circ\text{C}$	$t_1^{\min}, \text{ч}$	$T_1^{\max}, ^\circ\text{C}$	$t_1^{\max}, \text{ч}$	$T_2^{\min}, ^\circ\text{C}$	$t_2^{\min}, \text{ч}$	$T_2^{\max}, ^\circ\text{C}$	$t_2^{\max}, \text{ч}$
900	20	2	800	3	900	24	800	3	900	20

Затем методом РФА определяют концентрацию железа  $W_{57\text{Fe}}$  и свинца

$W_{\text{Pb}}$  в восстановленном раствор-расплаве для вычисления параметра состояния раствора-расплава  $n_p$ . В результате серии экспериментов установлено, что при  $0,05 < n_p < 0,1$  раствор-расплав пригоден для многократного использования при синтезе монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$ .

Основные этапы процесса многократного использования раствора-расплава:

- отбор монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$ , не имеющих видимых дефектов, размером не менее 5 мм в поперечнике;
- растворение кристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$ , имеющих видимые дефекты и/или размеры менее 5 мм в поперечнике, в разогретом до  $900^\circ\text{C}$  раствор-расплаве порциями до 0,5 г через каждые 30 мин;
- гомогенизация восстановленного раствора-расплава по заданному температурному режиму (см. таблицу 2.3);
- многократное использование раствора-расплава с  $0,05 < n_p < 0,1$  при синтезе монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  методом «с переворотом» в закрытом тигле.

Ниже в качестве примера приведено подробное описание серии кристаллизаций. Подготовка к синтезу  $^{57}\text{FeBO}_3$  была произведена как описано выше (см.п.2.1), температурный режим приведен в таблице 2.4.

**Таблица 2.4. Температурный режим синтеза монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  в закрытом тигле (с переворотом)**

$T_g, ^\circ\text{C}$	$t_g, \text{ ч}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$V_c, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	$T_{\text{ex}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{off}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{off}}, ^\circ\text{C}/\text{ч}$
900	48	810	0,2	780	500	50

Слив раствора-расплава в тигель-крышку был произведен при  $T_{\text{ex}} = 780^\circ\text{C}$ . По окончании синтеза на платиновой сетке обнаружено 8 кристаллов размером до 12 мм в поперечнике и множество мелких на стенках тигля. Суммарная масса извлеченных кристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  составила 2,95 г. Для контроля

качества синтезированных монокристаллов применяется дифракционный метод кривой качания. Из полученных кристаллов был отобран образец ( $5,5 \times 4,8 \times 0,09$  мм<sup>3</sup>) с полушириной кривой качания 13", остальные кристаллы использовались для восстановления слитого раствор-расплава. Последующее РФА исследование показало, что контрольный параметр состояния раствор-расплава  $n_p = 0,081$ .

Этот раствор-расплав использовался для повторного синтеза монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  при том же температурном режиме (см. таблицу 2.4). В результате получено 6 кристаллов размером от 5 до 11 мм в поперечнике и множество мелких на стенках тигля. Суммарная масса  $^{57}\text{FeBO}_3$  составила 3,05 г. Из полученных кристаллов были отобраны образцы: ( $6,2 \times 5,1 \times 0,18$  мм<sup>3</sup>) с полушириной кривой качания 13" и ( $7,0 \times 4,2 \times 0,11$  мм<sup>3</sup>) с полушириной кривой качания 15", остальные вновь растворялись в разогретом до 900°C раствор-расплаве. РФА исследование восстановленного раствор-расплава показало, что контрольный параметр  $n_p = 0,075$ .

Этот дважды восстановленный раствор-расплав снова был использован для синтеза  $^{57}\text{FeBO}_3$  при тех же условиях (см. таблицу 2.4). В результате получено 7 кристаллов размером от 5,5 до 10 мм в поперечнике и множество мелких на стенках тигля. Суммарная масса  $^{57}\text{FeBO}_3$  составила 2,86 г. Из полученных кристаллов был отобран образец ( $8,2 \times 5,6 \times 0,16$  мм<sup>3</sup>) с полушириной кривой качания 15". Остальные кристаллы использовались для восстановления раствор-расплава путем растворения. РФА исследование восстановленного раствор-расплава показало, что контрольный параметр  $n_p = 0,07$ . Этот раствор-расплав все еще пригоден для дальнейшего синтеза монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$ .

### 2.3 Синтез монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$

Как уже отмечалось (см.п.1.3), применение метода изоморфного

замещения для получения диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$  ( $\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$ , т.д.) имеет важное значение не только для фундаментального изучения природы формирования магнитных свойств кристалла  $\text{FeBO}_3$ , но и в области создания новых материалов на основе  $\text{FeBO}_3$  с заданными характеристиками.

Для синтеза монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  в качестве базового был выбран состав для синтеза  $\text{FeBO}_3$  в закрытом тигле [87]. Для получения монокристаллов с различным  $x$  изменяется соотношение оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Me}_2\text{O}_3$ . В результате раствор-расплавного синтеза монокристаллических структур на основе бората железа содержание замещающих диамагнитных ионов в выращенных кристаллах  $(1-x)_{\text{crystal}}$  отличается от их содержания в исходной шихте  $(1-x)_{\text{charge}}$ . Кроме того, реальный состав полученных кристаллов (значения  $x_{\text{crystal}}$  и  $(1-x)_{\text{crystal}}$ , определенные методом РФА для каждого образца) имеет некоторый разброс среди кристаллов, полученных в результате одной кристаллизации [79]. Это связано с наличием концентрационных и конвекционных потоков, спонтанно возникающих в раствор-расплаве в процессе синтеза. Необходимы многочисленные ростовые эксперименты для накопления статистических данных, позволяющих однозначно определять, какое соотношение компонентов необходимо использовать для получения кристаллов с заданным требуемым составом.

### 2.3.1 Синтез монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$

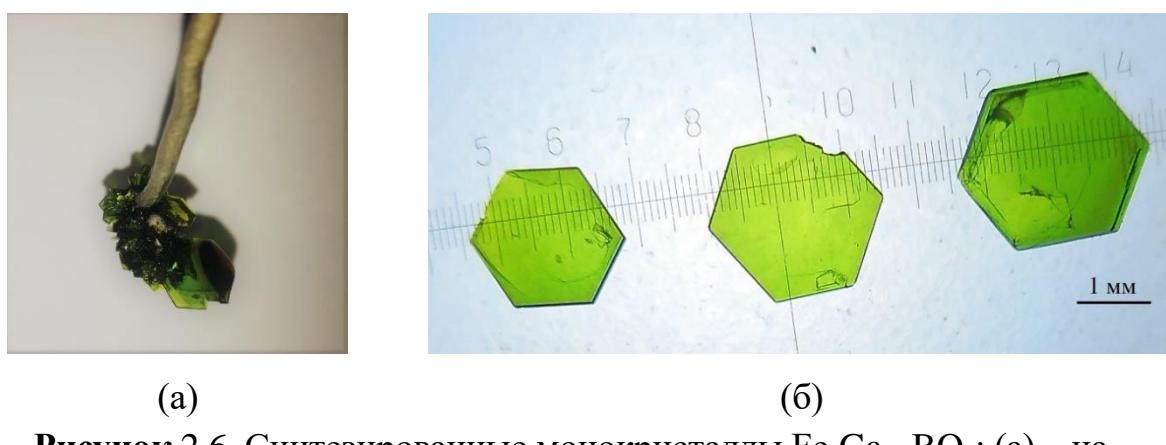
Синтез диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  производился в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ . Состав шихты для различных  $x_{\text{charge}}$  представлен в таблице 2.5.

**Таблица 2.5.** Состав шихты для синтеза монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , масс.%

$x_{\text{charge}}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$
0,95	0,34	5,39	51,23	29,31	13,73
0,85	0,84	4,06	58,3	25,0	11,8
0,80	1,12	3,78	58,3	25,0	11,8
0,70	1,64	3,26	58,3	25,0	11,8
0,65	1,90	3,00	58,3	25,0	11,8
0,60	2,15	2,75	58,3	25,0	11,8
0,55	2,40	2,50	58,3	25,0	11,8

Основные характеристики разработанных температурных режимов синтеза монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  приведены в таблице 2.6.

Синтезированные монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  имели форму тонких гексагональных пластин зеленого цвета до 5 мм в поперечнике и до 0,5 мм толщиной (см. рисунок 2.6). Из каждой кристаллизации было отобрано по 5 монокристаллов для исследования элементного состава. Результаты РФА-анализа отобранных образцов приведены в таблице 2.7. РФА-анализ показал, что содержание галлия в синтезированных кристаллах меньше, чем в исходной шихте  $(1-x)_{\text{crystal}} < (1-x)_{\text{charge}}$ .



**Рисунок 2.6.** Синтезированные монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ : (а) – на кристаллодержателе; (б) –  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с  $x_{\text{charge}} = 0,95$  (одно деление на шкале 0,1 мм)

**Таблица 2.6.** Температурный режим синтеза монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ 

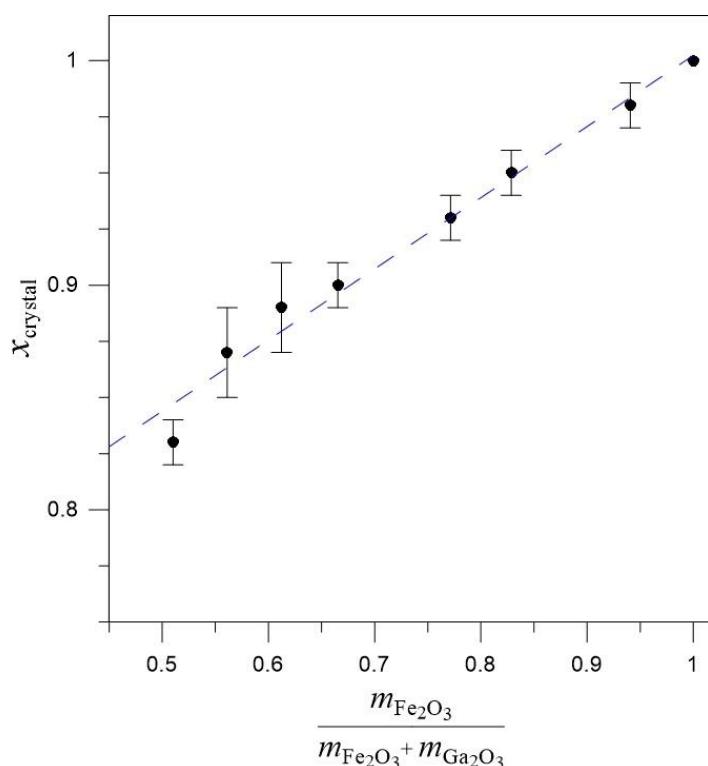
	$x_{\text{charge}}$								
	1,0	1,0	0,95	0,85	0,80	0,70	0,65	0,60	0,55
Технологический режим	ОТ	3Т	ОТ	3Т	3Т	3Т	3Т	3Т	3Т
$T_g$ , °C	900	900	900	900	900	900	900	900	900
$t_g$ , ч	24	30	12	24	20	20	36	24	24
$k$ , шт.	1	3	2	3	3	3	3	3	3
$T_1^{\min}$ , °C	800	820	800	820	820	800	820	800	800
$t_1^{\min}$ , ч	2	6	2	4	4	3	4	3	3
$T_1^{\max}$ , °C	900	900	900	900	900	900	900	900	900
$t_1^{\max}$ , ч	12	14	12	6	6	6	6	10	12
$T_2^{\min}$ , °C	-	820	800	810	810	800	810	810	810
$t_2^{\min}$ , ч	-	6	2	2	2	3	2	2	2
$T_2^{\max}$ , °C	-	900	900	900	900	900	900	900	900
$t_2^{\max}$ , ч	-	17	24	4	6	6	4	10	12
$T_3^{\min}$ , °C	-	800	-	800	800	800	800	800	810
$t_3^{\min}$ , ч	-	2	-	4	3	3	4	2	2
$T_3^{\max}$ , °C	-	830	-	830	830	830	830	835	835
$t_3^{\max}$ , ч	-	1	-	4	3	3	4	4	3
$T_c$ , °C	810	810	810	810	810	810	810	810	810
$V_c$ , °C/ч	0,21	0,15	0,34	0,1	0,11	0,11	0,13	0,18	0,1
$T_{\text{ex}}$ , °C	780	780	780	780	775	775	775	780	770
$T_{\text{off}}$ , °C	400	500	500	500	500	500	500	500	500
$V_{\text{off}}$ , °C/ч	40	30	55	60	60	60	45	50	50
Длительность кристаллизации, сут.	8	12	7	14	16	15	14	10	18

**Таблица 2.7.** Элементный состав синтезированных монокристаллов  
 $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$

$x_{\text{charge}}$	$W_{\text{Fe}}$ , масс.% (РФА)	$W_{\text{Ga}}$ , масс.% (РФА)	$x_{\text{crystal}}$	$(1-x)_{\text{crystal}}$
0,55	78,1871	21,8129	0,82	0,18
	79,0354	20,9646	0,82	0,18
	79,2514	20,7486	0,83	0,17
	80,0154	19,9846	0,83	0,17
	80,6273	19,3727	0,84	0,16
0,60	82,1887	17,8113	0,85	0,15
	83,3059	16,6941	0,86	0,14
	83,0898	16,9102	0,86	0,14
	82,9419	17,0581	0,86	0,14
	84,4730	15,5270	0,87	0,13
0,65	86,6191	13,3809	0,89	0,11
	88,8593	11,1407	0,91	0,09
	87,2879	12,7121	0,90	0,10
	86,0918	13,9082	0,89	0,11
	86,1501	13,8499	0,89	0,11
0,70	88,3628	11,6372	0,90	0,10
	88,0075	11,9925	0,90	0,10
	89,1479	10,8521	0,91	0,09
	88,2040	11,7960	0,90	0,10
	87,8702	12,1298	0,90	0,10
0,80	91,9875	8,0125	0,93	0,07
	91,5655	8,4345	0,93	0,07
	91,0328	8,9672	0,93	0,07
	92,5411	7,4589	0,94	0,06
	92,6698	7,3302	0,94	0,06
0,85	93,8169	6,1831	0,95	0,05
	93,4532	6,5468	0,95	0,05
	93,9212	6,0788	0,95	0,05
	93,6453	6,3547	0,95	0,05
	94,4252	5,5748	0,95	0,05
0,95	96,9126	3,0874	0,98	0,02
	97,8654	2,1346	0,98	0,02
	97,9612	2,0388	0,98	0,02
	98,1766	1,8234	0,99	0,01
	97,1852	2,8148	0,98	0,02

По экспериментальным данным построена зависимость (см. рисунок 2.7) позволяющая спрогнозировать состав синтезируемых кристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при использовании разработанных температурных режимов (см. таблицу 2.6) и сохранении пропорций между кристаллообразующими компонентами и растворителем  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  (см. таблицу 2.5). Точками показаны средние значения  $x_{\text{crystal}}$  в синтезированных  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , вертикальные отрезки демонстрируют разброс содержания железа в монокристаллах, извлеченных из одного тигля. В интервале  $0,55 < x_{\text{charge}} < 1$  зависимость содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  от соотношения масс оксидов железа и галлия

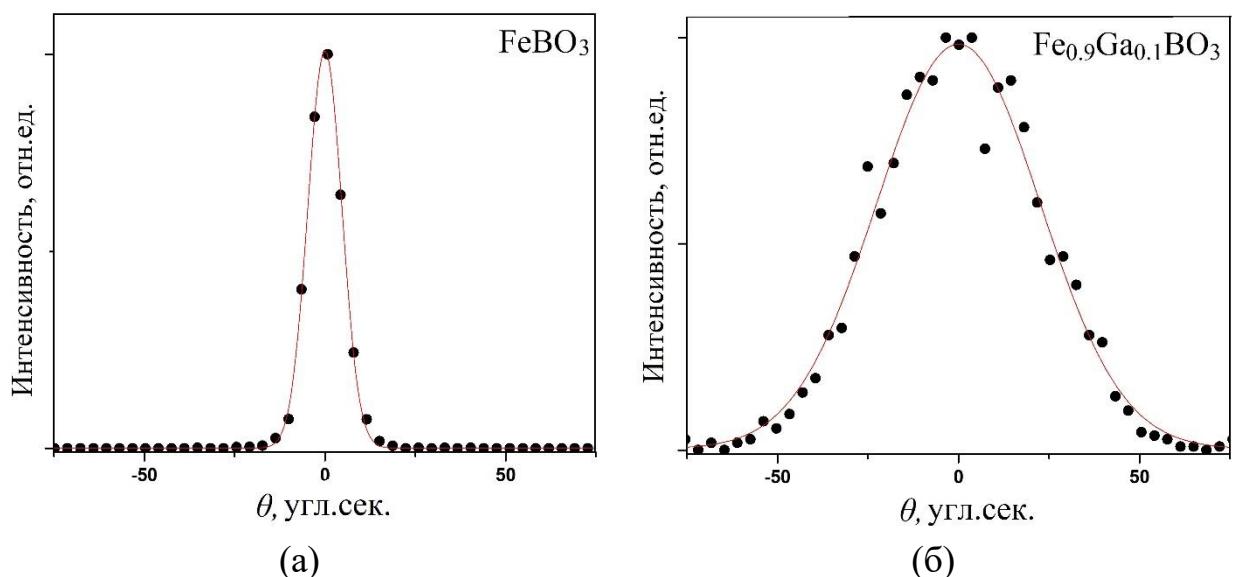
$\frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + m_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}$  в шихте носит линейный характер. Предварительно зная какой состав должен иметь синтезируемый кристалл, удобно использовать полученную зависимость при планировании кристаллизации для расчета соотношений оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в исходной шихте.



**Рисунок 2.7.** Зависимость содержания Fe в синтезированных монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  от состава шихты

Оценка структурного совершенства синтезированных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  осуществлялась методом кривой качания, при помощи рентгеновского дифрактометра с  $\text{Cu}-K_{\alpha}$  излучением ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) и монохроматором Ge (022). Использовался наиболее интенсивный рефлекс (104). Размер сканирующего пятна  $5 \times 0,1 \text{ mm}^2$ . Поправка на дисперсию и аппаратурное уширение составила ок.  $10''$ .

На рисунке 2.8 приведены кривые качания  $\text{FeBO}_3$  и образца  $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$ , имеющие форму, близкую к гауссовой. Видно, что кривая качания диамагнитно-разбавленного монокристалла шире (полуширина  $53''$ ), чем  $\text{FeBO}_3$  (полуширина  $11''$ ), что, в первую очередь, обусловлено различием ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  (см. таблицу 1.6).



**Рисунок 2.8.** Рентгеновские кривые качания для монокристаллов (а) –  $\text{FeBO}_3$  и (б) –  $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$  (точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации функцией Гаусса)

Диамагнитное разбавление приводит к уширению кривой, что свидетельствует о снижении степени кристаллического совершенства монокристаллов. В то же время, в каждом из исследованных образцов обнаружены сравнительно большие области, свободные от дефектов и напряжений, что позволяет использовать такие кристаллы для современных высокотехнологичных приложений.

### 2.3.2 Синтез монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$ ( $\text{Me}=\text{Al}, \text{Sc}$ )

Так как встраивание диамагнитных ионов в металлическую матрицу  $\text{FeBO}_3$ , даже в небольшом количестве, снижает кристаллическое качество синтезируемых образцов, то возникает необходимость найти такой ион, который бы оказывал минимальное влияние на кристаллическую решетку. Несмотря на то, что ион галлия обладает наиболее подходящими характеристиками, чтобы выступать в качестве замещающего диамагнитного иона (см. таблицу 1.6), тестирование других диамагнитных ионов (например,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) также может быть полезным в рамках поиска наиболее подходящих диамагнитных ионов. Исходя из данных, приведенных в таблице 1.6, можно заключить, что ионы алюминия и скандия вполне могут замещать железо в структуре  $\text{FeBO}_3$ , однако содержание диамагнитных ионов в синтезированных монокристаллах и степень их совершенства подлежит тщательному изучению.

Синтез образцов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$ ) осуществлялся раствор-расплавным методом с использованием бор-свинцового растворителя:  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ . Исходные составы шихты приведены в таблице 2.8. Количество оксидов рассчитано таким образом, чтобы содержание диамагнитных ионов в обоих составах было одинаково,  $(1-x)_{\text{charge}} = 0,05$ .

**Таблица 2.8.** Состав шихты для синтеза  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$ ), масс.%

$(1-x)_{\text{charge}} = 0,05$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$
$\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{BO}_3$	0,16	-	4,74	58,3	25,0	11,8
$\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$	-	0,21	4,69			

Условия подготовки раствор-расплава (просушка реактивов, наплавление, гомогенизация) были едиными для обоих составов. Чтобы снизить влияние внешних факторов: испарение растворителя, попадание посторонних частиц в раствор-расплав, ростовые тигли накрывались крышками. Единство температурного режима синтеза обеспечивалось тем, что

тигли располагались максимально близко друг к другу в одной ростовой печи. Основные характеристики температурного режима кристаллизации приведены в таблице 2.9.

**Таблица 2.9. Температурный режим синтеза монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$**

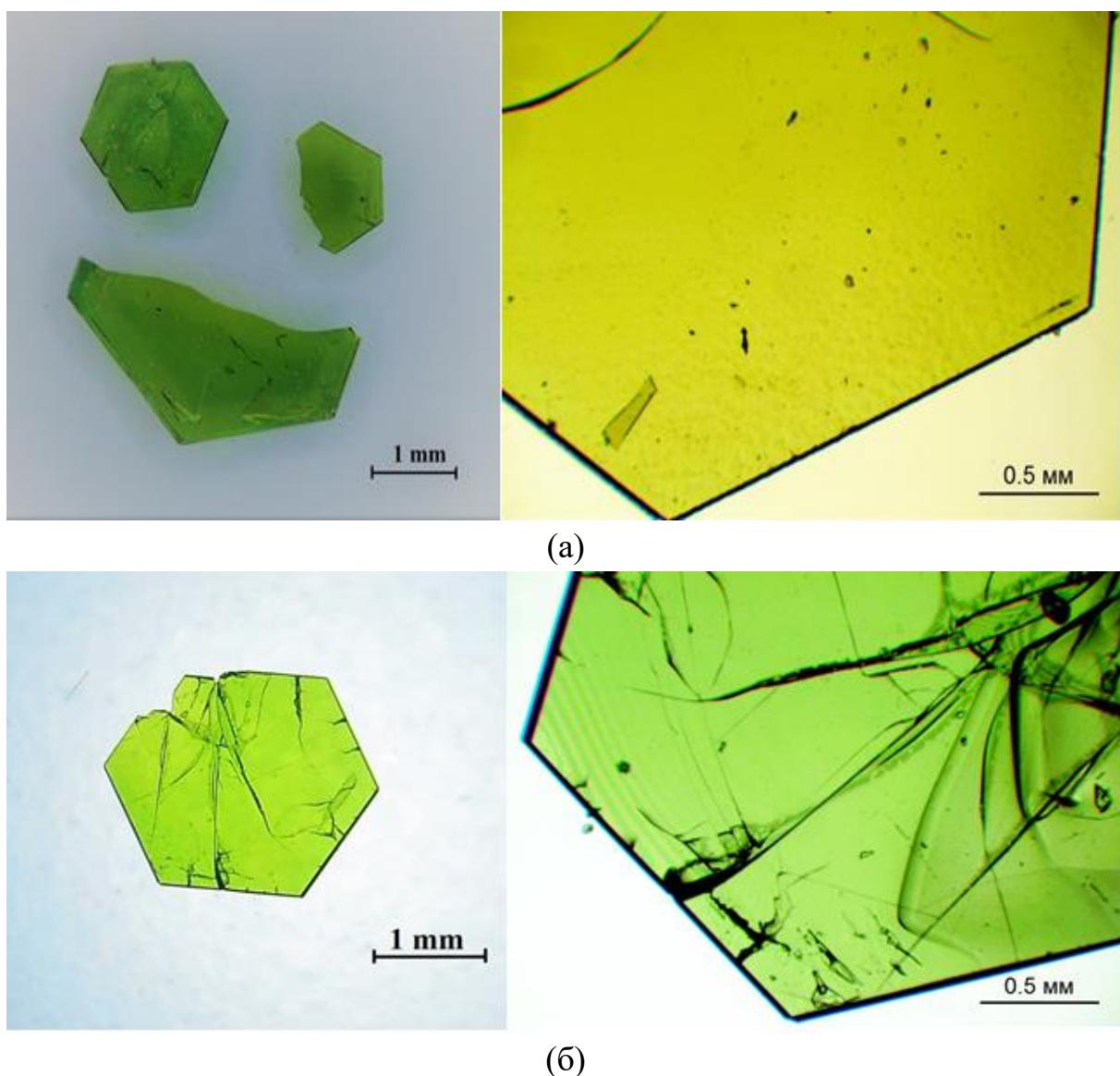
Технологический режим	ЗТ
$T_g, ^\circ\text{C}$	950
$t_g, \text{ч}$	24
$k, \text{шт.}$	3
$T_1^{\min}, ^\circ\text{C}$	820
$t_1^{\min}, \text{ч}$	4
$T_1^{\max}, ^\circ\text{C}$	930
$t_1^{\max}, \text{ч}$	12
$T_2^{\min}, ^\circ\text{C}$	810
$t_2^{\min}, \text{ч}$	4
$T_2^{\max}, ^\circ\text{C}$	900
$t_2^{\max}, \text{ч}$	12
$T_3^{\min}, ^\circ\text{C}$	800
$t_3^{\min}, \text{ч}$	4
$T_3^{\max}, ^\circ\text{C}$	830
$t_3^{\max}, \text{ч}$	4
$T_c, ^\circ\text{C}$	815
$V_c, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	0,11
$T_{\text{ex}}, ^\circ\text{C}$	760
$T_{\text{off}}, ^\circ\text{C}$	500
$V_{\text{off}}, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	65
Длительность кристаллизации, сут.	25

В результате кристаллизации получены прозрачные зеленые монокристаллы (см. рисунок 2.9), имеющие характерную для  $\text{FeBO}_3$  гексагональную форму, размерами до 5 мм в поперечнике и до 40 мкм

толщиной.

Методом оптической микроскопии установлено, что выращенные в единых условиях монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{BO}_3$  имеют меньше видимых дефектов (трещины, сколы, ступеньки роста), чем монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ .

Для элементного анализа было отобрано по 10 образцов из каждого тигля. РФА исследования показали, что содержание замещающих атомов в синтезированных монокристаллах находится в следующих пределах (см. таблицу 2.10):  $0,05 \leq (1-x)_{\text{crystal}} \leq 0,07$  для образцов  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$  и  $0,06 \leq (1-x)_{\text{crystal}} \leq 0,22$  для образцов  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{BO}_3$ .



**Рисунок 2.9.** Синтезированные монокристаллы: (а) –  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{BO}_3$   $(1-x)_{\text{charge}}=0,05$ ; (б) –  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$   $(1-x)_{\text{charge}}=0,05$

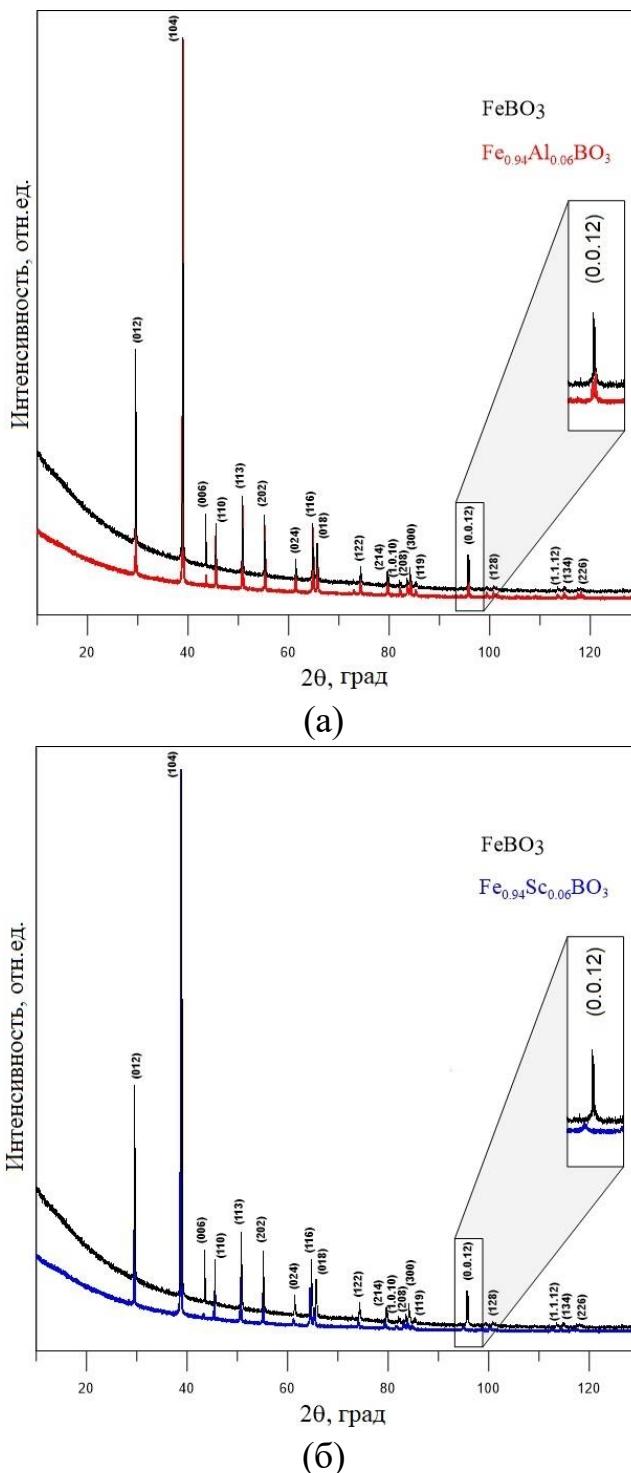
Более высокое содержание алюминия в синтезированных монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{BO}_3$ , по сравнению с содержанием скандия в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ , синтезированных при тех же условиях, объясняется тем, что ионный радиус  $\text{Sc}^{3+}$  больше ионного радиуса  $\text{Fe}^{3+}$ , в то время как ионный радиус  $\text{Al}^{3+}$  меньше чем у  $\text{Fe}^{3+}$  и он «легче» встраивается в решетку  $\text{FeBO}_3$  (см. таблицу 1.6).

**Таблица 2.10.** Элементный состав синтезированных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$ )  $(1-x)_{\text{charge}}=0,05$

Замещающий ион	$W_{\text{Fe}}$ , масс.% (РФА)	$W_{\text{Me}}$ , масс.% (РФА)	$x_{\text{crystal}}$	$(1-x)_{\text{crystal}}$
$\text{Al}^{3+}$	90,7796	9,2204	0,83	0,17
	88,2682	11,7318	0,78	0,22
	90,704	9,296	0,82	0,18
	96,9103	3,0897	0,94	0,06
	95,0544	4,9456	0,90	0,10
	93,6709	6,3291	0,88	0,12
	93,4723	6,5277	0,87	0,13
	96,0126	3,9874	0,92	0,08
	95,5397	4,4603	0,91	0,09
	91,4442	8,5558	0,84	0,16
$\text{Sc}^{3+}$	96,2979	3,7021	0,95	0,05
	95,6651	4,3349	0,95	0,05
	93,111	6,889	0,93	0,07
	95,4810	4,5190	0,94	0,06
	95,5843	4,4157	0,95	0,05
	96,2229	3,7771	0,95	0,05
	95,0092	4,9908	0,94	0,06
	95,9316	4,0684	0,95	0,05
	95,5564	4,4436	0,95	0,05
	95,7609	4,2391	0,95	0,05

Для структурных исследований были отобраны образцы с одинаковой концентрацией замещающих ионов  $(1-x)_{\text{crystal}}=0,06$ . Порошковые рентгеновские дифрактограммы этих кристаллов показаны на рисунке 2.10. Для сравнения на обоих рисунках приведена дифрактограмма  $\text{FeBO}_3$  (верхние черные кривые) и

указанны индексы Миллера (в ромбоэдрической установке). На вставках показано небольшое смещение дифракционных пиков от их положения на дифрактограмме чистого  $\text{FeBO}_3$ , вызванное изоморфным замещением железа ионами алюминия или скандия.



**Рисунок 2.10.** Дифрактограммы кристаллов: (а) –  $\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{BO}_3$  (нижняя красная кривая), (б) –  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$  (нижняя синяя кривая)

Смещение дифракционных пиков в область малых углов на дифрактограмме  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$  свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния. Обратное смещение дифракционных пиков на дифрактограмме  $\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{BO}_3$  свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния.

Методом PCA подтверждено, что монокристаллы имеют ромбоэдрическую структуру кальцита, установлены следующие параметры решетки (см. таблицу 2.11):

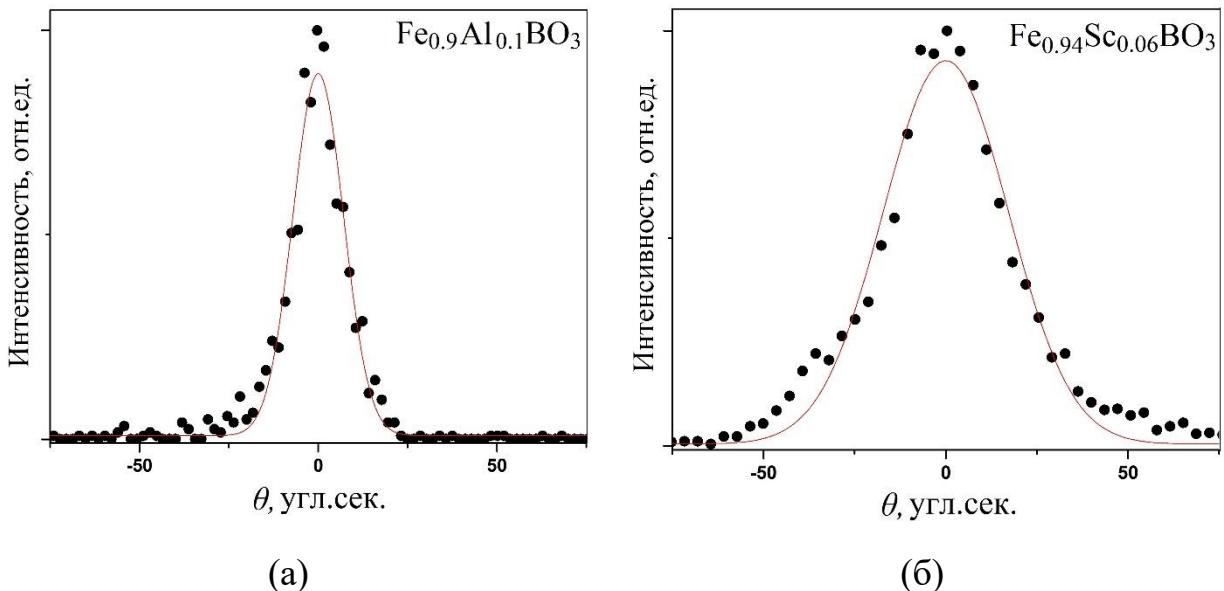
**Таблица 2.11.** Параметры элементарной ячейки (гексагональная установка) синтезированных монокристаллов  $\text{Fe}_{0.94}\text{Me}_{0.06}\text{BO}_3$

	$a, \text{\AA}$	$\varepsilon_a, \%$	$c, \text{\AA}$	$\varepsilon_c, \%$
$\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{BO}_3$	4,6245(1)	-0,004	14,4810(3)	-0,002
$\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$	4,6397(3)	0,324	14,5814(10)	0,691

Сравнивая полученные значения с параметрами элементарной ячейки  $\text{FeBO}_3$  (см. таблицу 1.1), можно заметить, что замещающий ион с большим ионным радиусом по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к увеличению параметров решетки ( $\varepsilon_a > 0, \varepsilon_c > 0$  для  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$ ), и наоборот, меньший ионный радиус замещающего иона приводит к их уменьшению ( $\varepsilon_a < 0, \varepsilon_c < 0$  для  $\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{BO}_3$ ).

Оценка структурного совершенства синтезированных монокристаллов осуществлялась методом кривой качания ( $\lambda = 1,54178 \text{\AA}$ , монохроматор Ge (022), отражающий рефлекс (104), размер сканирующего пятна  $3 \times 0,1 \text{ mm}^2$ , поправка на дисперсию и аппаратурное уширение ок.  $10''$ ). На рисунке 2.11 приведены кривые качания монокристаллов  $\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{BO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$ . Экспериментальные данные для обоих образцов удовлетворительно аппроксимируются функцией Гаусса. Несмотря на то, что содержание замещающих ионов в  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$  меньше, чем в  $\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{BO}_3$ , кривая качания этого монокристалла заметно шире (полуширина  $40''$ ), чем у образца с алюминием (полуширина  $19''$ ), что также связано с размерами замещающих

диамагнитных ионов (см. таблицу 1.6).



**Рисунок 2.11.** Рентгеновские кривые качания для монокристаллов (а) –  $\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{BO}_3$  и (б) –  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$  (точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации функцией Гаусса)

## 2.4 Синтез монокристаллической пленки $\text{FeVO}_3$ на диамагнитной подложке

Многие свойства магнитных тонкопленочных материалов существенно отличаются от свойств массивных материалов, в частности, из-за нарушения симметрии окружения ионов у поверхности. Исследование таких магнитных материалов позволяет получать ценную информацию о механизмах формирования новых эффектов, углублять знания по многим вопросам в области магнетизма.

На естественных небазисных гранях монокристаллов  $\text{FeVO}_3$  наблюдается так называемый эффект поверхностного магнетизма, обусловленный наличием макроскопического переходного магнитного слоя (0,01-0,1 мм), магнитные характеристики которого резко отличаются от объемных. Этот эффект изучался экспериментально, с использованием

магнитооптического эффекта Керра [36] и теоретически [36, 37]. Поверхностная магнитная анизотропия стимулирует образование цилиндрических магнитных доменов в приповерхностном слое бората железа [36], что свидетельствует о возможности использования поверхности монокристаллов бората железа в качестве элемента магнитной памяти, аналогичного тонкопленочным магнитным материалам, содержащим цилиндрические магнитные домены.

Получение тонких магнитных пленок  $\text{FeBO}_3$ , нанесенных на диамагнитную прозрачную подложку, позволит изучать «чистые» поверхностные магнитные эффекты, не измененные объемным магнетизмом, с использованием не только эффекта Керра, но и эффекта Фарадея.

#### ***2.4.1 Синтез подложки – монокристаллов $\text{GaBO}_3$***

Основная трудность в получении тонкой магнитной пленки заключается в подборе и изготовлении подложки. Для этой цели необходим монокристалл, имеющий схожее строение, так как в этом случае синтезированная на нем пленка будет иметь наименьшее искажение. Также следует учесть, что согласно принципу Руайе-Фриделя, срастание двух кристаллов в закономерной ориентировке возможно, если соответствующие параметры их элементарных ячеек отличаются не более чем на 15% [90]. Поверхность кристалла-подложки должна быть довольно ровной, лишенной загрязнений, сколов и дефектов, т.к. обычно рельеф пленки повторяет рельеф подложки [91, 92].

В качестве подложки при синтезе пленки  $\text{FeBO}_3$  предложено использовать изоструктурный борату железа монокристалл бората галлия  $\text{GaBO}_3$  [62], т.к. элементарные ячейки этих кристаллов имеют одинаковую симметрию, а расхождение параметров ячейки составляет всего: 1,32% по  $a$ , и 2,23% по  $c$ . Важно, что  $\text{GaBO}_3$  – диамагнитный материал, и при нанесении на него тонкого слоя  $\text{FeBO}_3$ , сохраняется возможность изучения магнитных характеристик пленки  $\text{FeBO}_3$ .

Для синтеза подложек  $\text{GaBO}_3$  наиболее подходящим является раствор-расплавный метод, так как развитая в [79] методика позволяет получать монокристаллы хорошего кристаллического качества в виде гексагональных пластин. На основании результатов дифференциального-термического анализа, зондового метода и экспериментального подбора авторами [79] установлено оптимальное соотношение компонентов исходной шихты и соответствующего температурного режима, позволяющее достигать наилучших результатов синтеза.

Кристаллизация  $\text{GaBO}_3$  осуществлялась в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (37,2 г) –  $\text{B}_2\text{O}_3$  (84,8 г) –  $\text{PbO}$  (54,6 г) –  $\text{PbF}_2$  (23,4 г) [93]. Подготовка раствор-расплава производилась согласно методике, описанной выше (см.п. 2.1.2). В результате наплавления тигель объемом 90 мл был заполнен расплавом более чем на 2/3, расплав однородный, прозрачный, масса 189,76 гр.

Для кристаллизации монокристаллов  $\text{GaBO}_3$  высокого структурного совершенства был применен метод синтеза на затравку, характеристики температурного режима приведены в таблице 2.12.

**Таблица 2.12.** Температурный режим синтеза монокристаллов  $\text{GaBO}_3$

$T_g, ^\circ\text{C}$	$t_g, \text{ ч}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$V_c, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	$T_{ex}, ^\circ\text{C}$	$T_{off}, ^\circ\text{C}$	$V_{off}, ^\circ\text{C}/\text{ч}$
900	42	830	0,32	780	500	70

Через 10 часов от начала кристаллизации мешалка опускалась в расплав, с последующим вращением со скоростью 60 об/мин в течение 8 часов и извлекалась при температуре  $T_{ex} = 780^\circ\text{C}$ . После удаления остатков раствор-расплава на ней были обнаружены прозрачные бесцветные шестигранные монокристаллы  $\text{GaBO}_3$  (см. рисунок 2.12.а). Размеры выращенных кристаллов находятся в диапазоне от 1 до 5 мм в поперечнике и от 10 до 120 мкм толщиной.

Методом РСА установлены следующие параметры решетки синтезированных монокристаллов  $\text{GaBO}_3$ :  $a = 4,5686(8)$  Å и  $c = 14,1850(3)$  Å.

#### **2.4.2 Синтез пленки FeBO<sub>3</sub> на подложке GaBO<sub>3</sub>**

Раствор-расплавная кристаллизация с успехом используется также для выращивания эпитаксиальных пленок. Это направление получило название жидкофазной эпитаксии. Для получения пленок разработано множество различных способов жидкофазной эпитаксии, они могут быть условно разделены на три группы [94]:

- простое удаление раствора с поверхности;
- принудительное удаление раствора с поверхности пленки;
- без удаления раствора с поверхности пленки.

Так как подложка GaBO<sub>3</sub> синтезирована раствор-расплавным методом, который довольно хорошо развит и для получения высокосовершенных монокристаллов FeBO<sub>3</sub>, то применение жидкофазной эпитаксии, как некоторой модификации раствор-расплавного синтеза, является оправданным и наиболее подходящим для получения пленки бората железа. При этом необходимо учесть, что:

- в кристаллах FeBO<sub>3</sub> и GaBO<sub>3</sub> длительное воздействие высоких температур (свыше 800°C) приводит к структурным изменениям [95];
- оксид бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является не только кристаллообразующим веществом, но и входит в состав растворителя и представляет собой очень вязкое стеклообразующее вещество, поэтому при кристаллизации необходимо подобрать такой температурный режим, чтобы все соединение не превратилось в стеклообразную массу;
- сокристаллизующимися фазами FeBO<sub>3</sub> являются α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>, образования которых необходимо избежать.

С учетом всех вышеперечисленных факторов эпитаксиальный синтез тонкой пленки бората железа производился методом жидкофазной эпитаксии в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – PbO – PbF<sub>2</sub>. Предварительно подготовленный раствор-

расплав (состав шихты приведен в таблице 2.1) гомогенизировался (с перемешиванием 60 об/мин) при температуре 900°C в течение суток. Затем температуру быстро (за 20 мин) снижали до 810-835 °C, тем самым исключая рост  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . При этой температуре в раствор-расплав медленно опускали закрепленный на кристаллодержателе монокристалл-подложку  $\text{GaBO}_3$ . Скорость опускания подложки обусловлена следующими двумя основными факторами:

- чтобы избежать растрескивания подложки, необходимо ее прогреть до температуры раствора-расплава (810-835°C);
- время пребывания подложки на воздухе (без расплава) при высокой температуре ограничено пределом температурной стабильности монокристалла  $\text{GaBO}_3$  [95].

После погружения подложки в раствор-расплав температуру поддерживали постоянной в течение 0,5-3 часов, а затем медленно (3-20°C/ч) снижали до 800-810°C. Варьируя длительность пребывания подложек в раствор-расплаве, можно получать пленки той или иной толщины.

После извлечения затравкодержателя из расплава, естественным образом закрепленные, прозрачные бесцветные монокристаллы бората галлия приобрели зеленоватый цвет (см. рисунок 2.12.б)



(а)

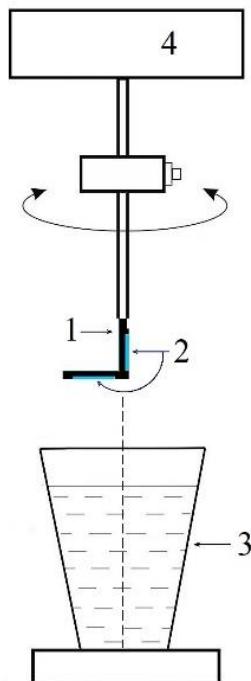


(б)

**Рисунок 2.12.** Кристаллодержатель с закрепленными  $\text{GaBO}_3$ : (а) – до жидкофазной эпитаксии и (б) – после жидкофазной эпитаксии

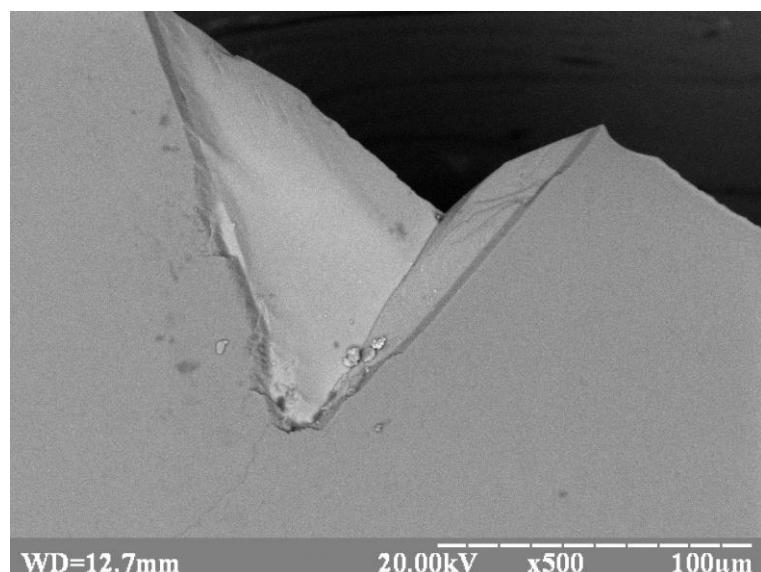
Правильный выбор температурного режима является главным условием успешного эпитаксиального синтеза. Ростовые эксперименты также были посвящены решению других технологических задач: закрепление образца, режим работы перемешивающего устройства. В частности, кристаллодержатель был сконструирован таким образом, что один из кристаллов  $\text{GaBO}_3$  ориентировался параллельно поверхности расплава, а другой – перпендикулярно (см. рисунок 2.13). После погружения кристаллодержателя в высокотемпературный раствор-расплав осуществлялось вращение со скоростью 30 об/мин, обеспечивающее подачу кристаллообразующих компонентов к поверхности подложек в течение всего времени роста пленки.

Разработанный метод крепления подложки к затравкодержателю, позволяет получить пленку  $\text{FeBO}_3$  на одной грани кристалла  $\text{GaBO}_3$ , используемого в качестве подложки.

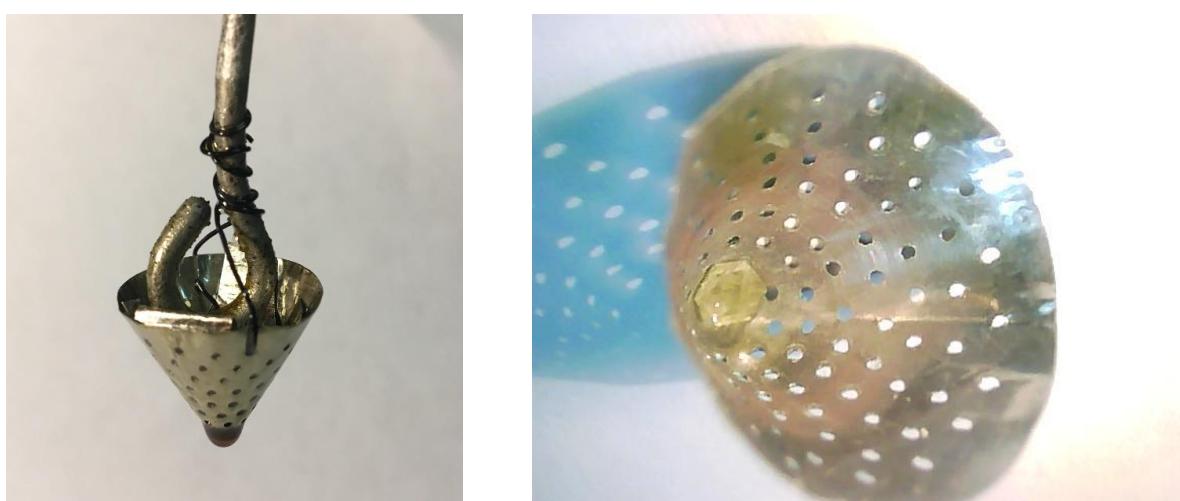


**Рисунок 2.13.** Схема крепления подложек: 1 – кристаллодержатель; 2 – монокристаллы  $\text{GaBO}_3$ ; 3 – тигель с приготовленным раствор-расплавом; 4 – вращающее устройство.

Наиболее однородная эпитаксиальная пленка бората железа (см. рисунок 2.14) была получена на образце, который не был строго зафиксирован на кристаллодержателе, а имел возможность свободно располагаться в расплаве. Это реализовывалось при помощи перфорированного платинового конуса, в который помещался монокристалл  $\text{GaBO}_3$ , затем вся конструкция опускалась в раствор-расплав. При извлечении конуса из ростовой печи расплав стекал через отверстия, а синтезированный образец оставался внутри (см. рисунок 2.15).



**Рисунок 2.14.** Пленка  $\text{FeBO}_3$  на подложке  $\text{GaBO}_3$  (изображение получено на растровом электронном микроскопе РЭМ- 106)



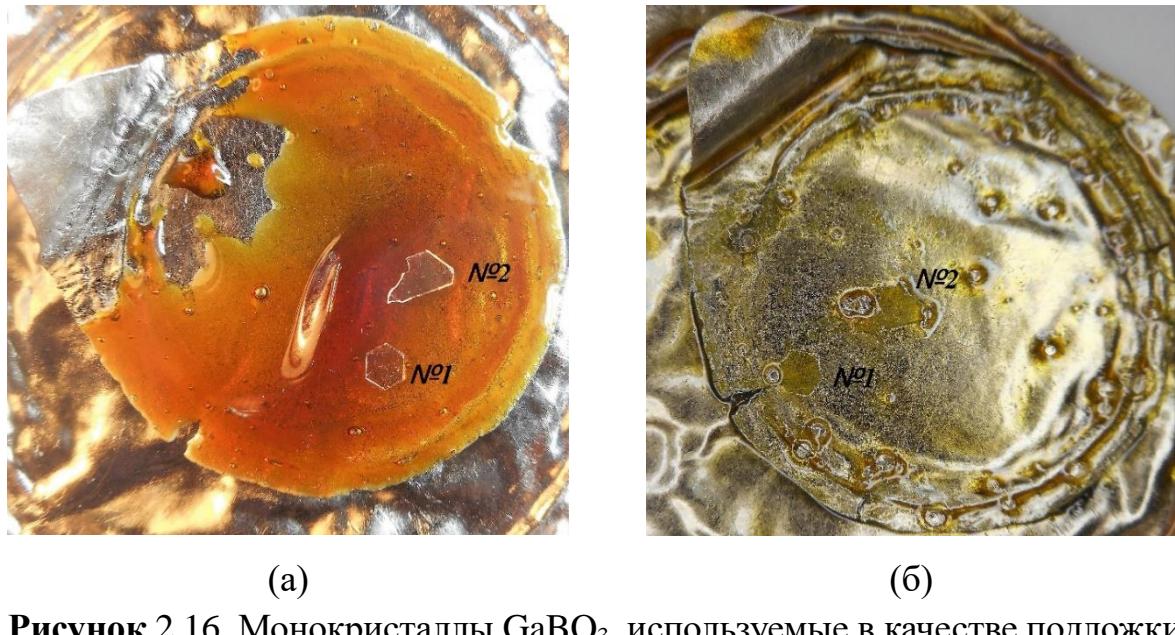
**Рисунок 2.15.** Кристалл  $\text{GaBO}_3$  в перфорированном платиновом тигле

Описанные выше способы крепления подложки требуют особых навыков при работе с платиновой оснасткой, в связи с миниатюрностью и хрупкостью монокристаллов  $\text{GaBO}_3$ . Кроме того, использование тигля требует определенного количества расплава (тигель должен быть заполнен больше, чем наполовину), что влечет за собой увеличение времени, необходимого для подготовки шихты, наплавления и гомогенизации раствор-расплава, а также приводит к значительному расходу химических реагентов.

С целью оптимизации процесса синтеза пленки  $\text{FeBO}_3$  на подложке  $\text{GaBO}_3$ , разработан следующий технологический способ. Небольшое количество (2-3 г) подготовленного раствора-расплава (состав шихты приведен в таблице 2.1) помещается на платиновую пластину, а очищенные монокристаллы бората галлия располагаются поверх раствора-расплава (см. рисунок 2.16.а). Подготовленный таким образом образец устанавливается в печь сопротивления и находится при следующем температурном режиме: нагрев за 3-5 ч до 800-810°C; выдержка при этой температуре в течение 0,5-3 ч; отключение печи.

Специально для этих целей была изготовлена мини-печь с возможностью вертикальной загрузки образцов. Общий вид установки приведен на рисунке 2.17. Регулирование и контроль температуры осуществлялись с помощью Omron-регулятора и Вольтметра универсального В7-78/1, соответственно.

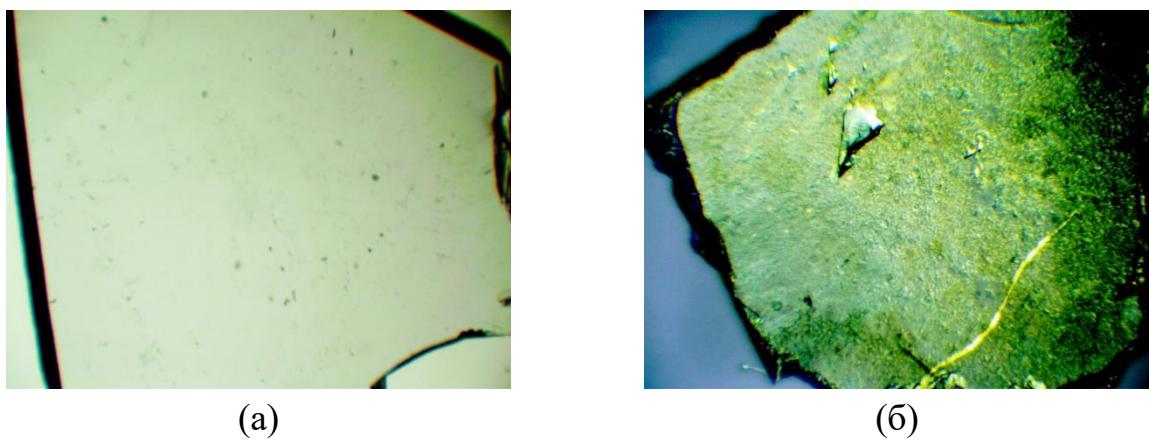
Вид образцов после кристаллизации приведен на рисунке 2.16.б, в результате изначально прозрачные монокристаллы бората галлия (см. рисунок 2.18.а) покрылись зеленоватой пленкой  $\text{FeBO}_3$  (см. рисунок 2.18.б).



**Рисунок 2.16.** Монокристаллы  $\text{GaBO}_3$ , используемые в качестве подложки:  
(а) – до синтеза пленки  $\text{FeBO}_3$ , (б) – после синтеза пленки  $\text{FeBO}_3$



**Рисунок 2.17.** Общий вид установки для синтеза пленок  $\text{FeBO}_3$



**Рисунок 2.18.** Поверхность монокристалла  $\text{GaBO}_3$  (а) – до синтеза пленки  $\text{FeBO}_3$ , (б) – после синтеза пленки  $\text{FeBO}_3$

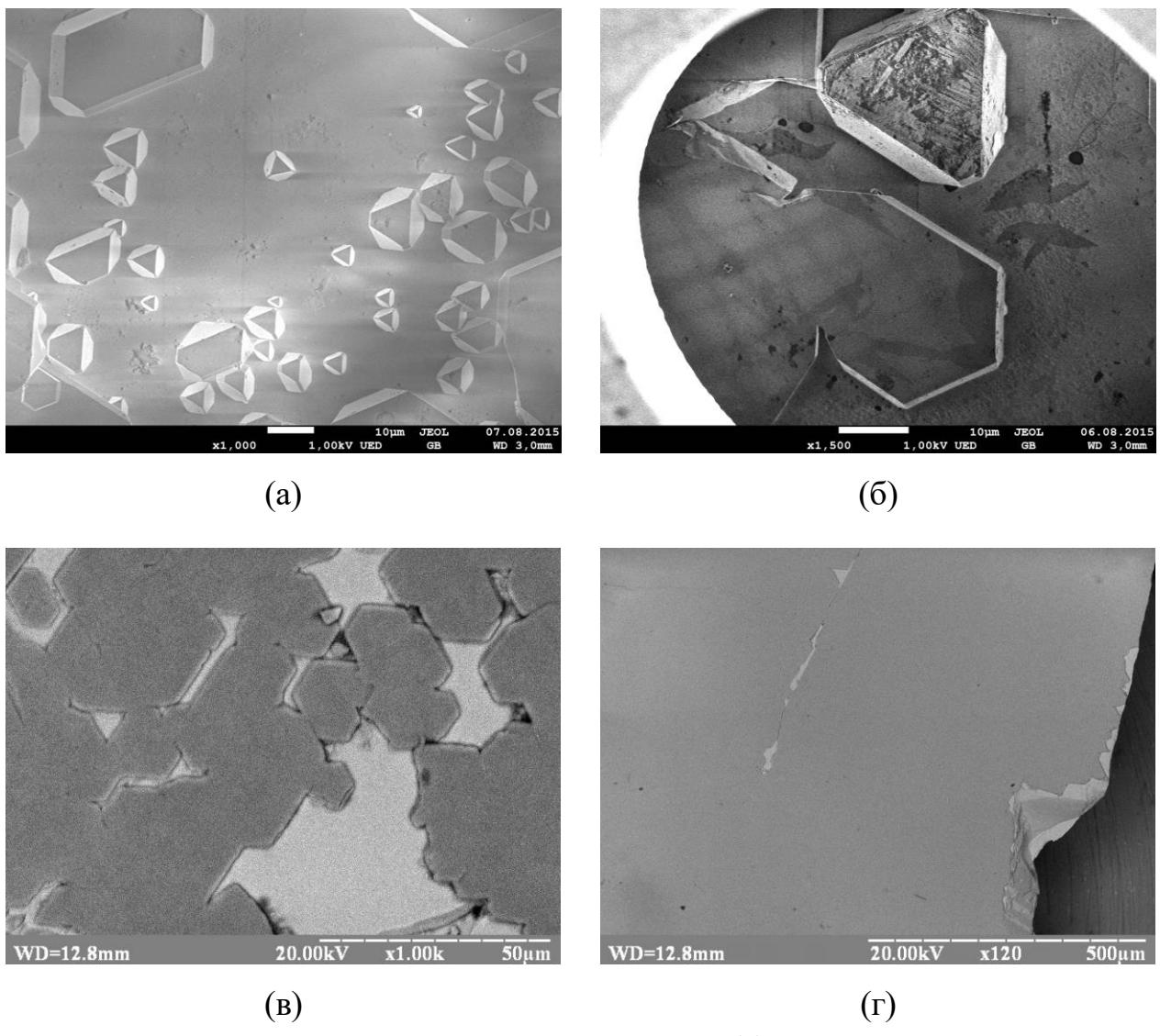
### **2.4.3 Механизм роста пленки FeVO<sub>3</sub> на подложке GaVO<sub>3</sub>**

При подробном изучении полученных образцов, с помощью оптического микроскопа, наблюдаются одинаково ориентированные микрокристаллы бората железа, наросшие на поверхности бората галлия. Проанализировав полученные снимки, можно сделать вывод, что механизм роста пленки – островковый, в котором выделяют четыре стадии [96]:

- образование зародышей и островковой структуры;
- срастание или коалесценция островков;
- образование каналов;
- образование непрерывной пленки.

На первичной стадии формирования пленки FeVO<sub>3</sub> зародыши бората железа имеют форму шестиугольника (см. рисунок 2.19.а). При этом наблюдается строгая ориентация кристаллов, обусловленная кристаллической структурой подложки. Минимальные шестигранные зародыши сливаются (происходит коалесценция) друг с другом, образуя островки большего размера. Процесс коалесценции подобен процессам слияния капель в жидкости; он приводит к увеличению свободной поверхности подложки, и к образованию вторичных зародышей между островками. В процессе образования пленки наиболее крупные островки вытягиваются и стремятся образовать непрерывную сетчатую структуру, в которой пленка FeVO<sub>3</sub> разделена длинными, узкими каналами неправильной формы. Так как процесс роста продолжается, в этих каналах будет происходить вторичное зародышеобразование, и эти зародыши объединяются с областями сплошной пленки, как только они вырастут и коснутся стенок канала (см. рисунок 2.19.б). В итоге большинство каналов исчезает, и пленка становится непрерывной, однако она содержит много мелких, беспорядочно расположенных пустых областей (см. рисунок 2.19.в), внутри которых на подложке также образуются вторичные зародыши, и они объединяются с областями непрерывной пленки.

Срастание зародышей с основной пленкой и исчезновение каналов являются проявлением минимизации полной поверхностной энергии нарастающего материала путем ликвидации областей с высокой кривизной поверхности. Этот процесс повторяется несколько раз, до тех пор, пока не образуется непрерывная пленка. Естественно, что полученная таким образом пленка, может иметь дефекты (см. рисунок 2.19.г).



**Рисунок 2.19.** Пленка FeBO<sub>3</sub> на подложке GaBO<sub>3</sub>: (а) – коалесценция островков; (б) – образование и заполнение каналов; (в) – пленка FeBO<sub>3</sub> с множеством беспорядочно расположенных незаполненных областей; (г) – завершающая стадия формирования пленки

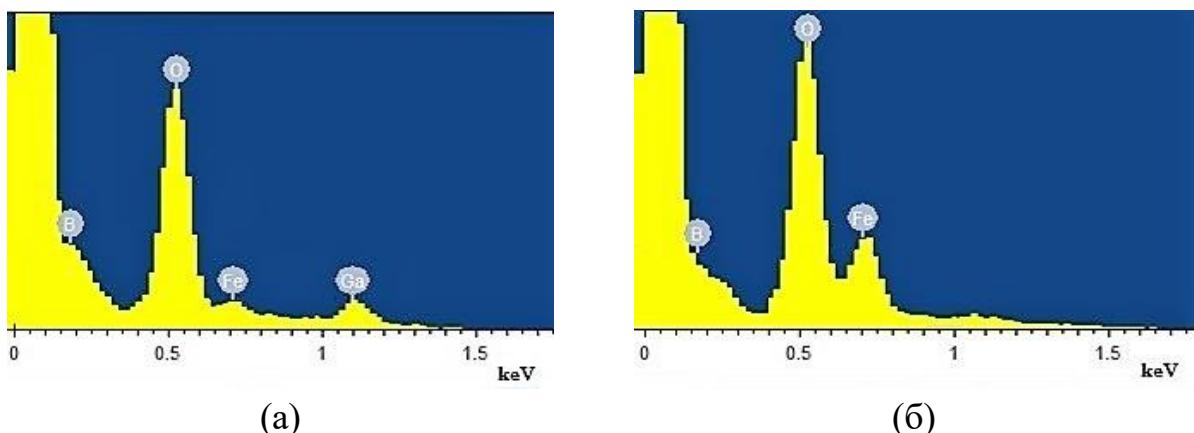
Настраивая резкость микроскопа таким образом, чтобы четко видеть поверхность подложки или поверхность пленки, измерили толщину

синтезированной пленки бората железа. В данном образце толщина пленки составила 3 мкм.

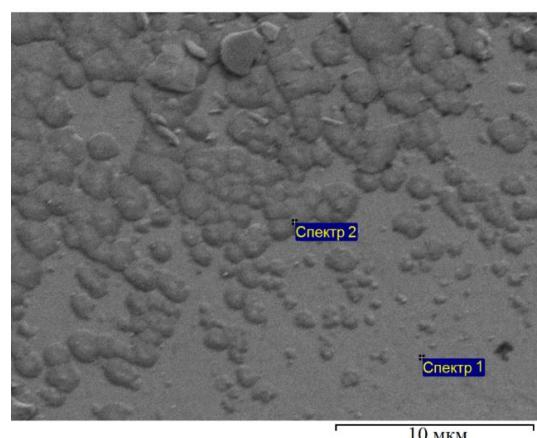
#### 2.4.4 Энергодисперсионные исследования

Энергодисперсионные исследования синтезированной пленки были проведены на электронном микроскопе JSM-7800F при ускоряющем напряжении 2 кВ.

На рисунке 2.20 представлены ЭДС-спектры образца с частично сформированной пленкой бората железа. При фокусировке электронного пучка на поверхности подложки (Спектр 1 на рисунке 2.21) в спектре присутствуют пики, возникающие от бора, кислорода, железа и галлия (см. рисунок 2.20.а).

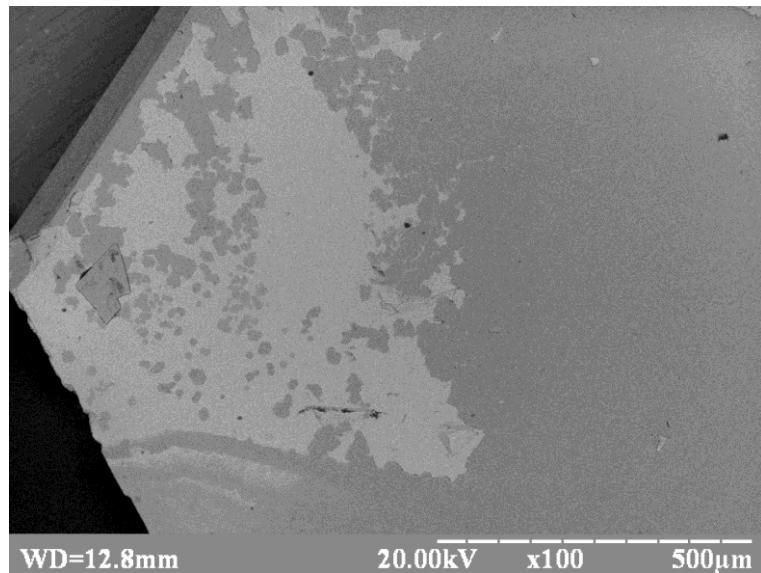


**Рисунок 2.20.** ЭДС-спектры синтезированных образцов: (а) — пучок электронов сфокусирован на поверхности подложки, (б) — пучок электронов сфокусирован на поверхности пленки



**Рисунок 2.21.** ЭДС-сканирование поверхности образца с частично сформированной пленкой  $\text{FeBO}_3$  (изображение JSM-7800F)

Присутствие пика от железа, в данном случае, объясняется наличием на поверхности подложки микрокристаллов  $\text{FeBO}_3$  — зарождающихся островков тонкой пленки. Данное утверждение подтверждается рядом фотографий, полученных на растровом электронном микроскопе РЭМ-106. На рисунке 2.22 представлена поверхность образца: светло-серые области — подложка, монокристалл  $\text{GaBO}_3$ , темно-серые — наросшая пленка  $\text{FeBO}_3$ . Видно, что есть область, где пленка  $\text{FeBO}_3$  уже сформировалась (правая часть фото), и область — где формирование пленки еще только началось (левая часть фото). При фокусировке электронного пучка на поверхности пленки  $\text{FeBO}_3$  (Спектр 2 на рисунке 2.21) в спектре присутствуют пики, возникающие от бора, кислорода и железа, а пик от галлия исчезает (см. рисунок 2.20.б), что свидетельствует о формировании непрерывной пленки  $\text{FeBO}_3$ .



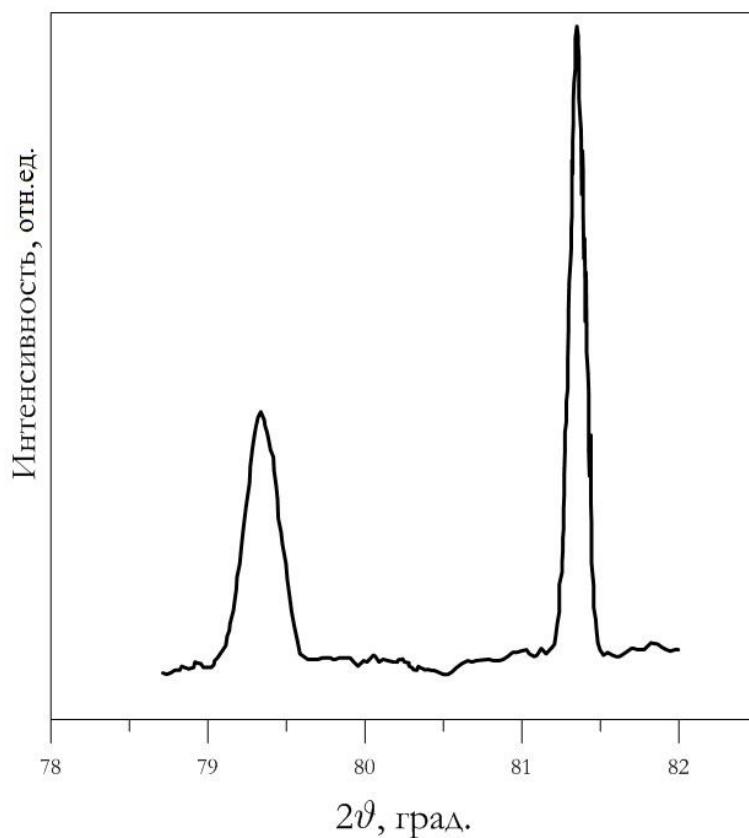
**Рисунок 2.22.** Поверхность синтезированного образца (изображение РЭМ-106)

#### **2.4.5 Результаты рентгеноструктурного анализа**

Рентгеноструктурные исследования синтезированных образцов проводились на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$ ). На рисунке 2.23 приведена дифрактограмма синтезированного образца. Схема измерения такова, что на дифрактограмме присутствуют пики от плоскостей

(0 0 12) пленки ( $2\theta = 79,3^\circ$ ) и подложки ( $2\theta = 81,4^\circ$ ), которые наиболее удобно использовать при вычислении параметра решетки  $c$  [97].

В результате индицирования дифрактограммы установлено: для пленки  $c = 14,479(17)$  Å, для подложки  $c = 14,182(16)$  Å, что соответствует значениям  $c$  для монокристаллов FeBO<sub>3</sub> и GaBO<sub>3</sub> (см. таблицы 1.1 и 1.5) и подтверждает наличие пленки бората железа. Рассогласование по параметру  $c$  между пленкой и подложкой составило 0,297(34) Å.



**Рисунок 2.23.** Дифрактограмма синтезированного образца

## 2.5 Трансформация кристаллической структуры GaBO<sub>3</sub> при допировании ионами Ni

Известно, что добавление примесей при синтезе кристаллов, даже малого количества, может приводить к возникновению в них новых эффектов. Так монокристаллы FeBO<sub>3</sub>, допированные никелем (содержание никеля по

отношению к железу меньше 0,1%), обладают эффектами фотомагнитной памяти и светоиндуцированной динамической неустойчивости доменной структуры [17]. Несмотря на большие усилия исследователей [20, 21], механизм формирования этих эффектов остается невыясненным. С целью изучения влияния на наблюдаемые эффекты в  $\text{FeBO}_3$  магнитного состояния ионов никеля предложено допировать ионами  $\text{Ni}$  не моноокристаллы бората железа, а изоструктурные им немагнитные моноокристаллы  $\text{GaBO}_3$  [83, 98]. Предполагается, что в этом случае диамагнитные ионы галлия не будут «мешать» изучению магнитных свойств ионов никеля, например, методом электронного парамагнитного резонанса.

Как следует из химической формулы, в кристаллах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  ион никеля находится в трехвалентном состоянии, но в большинстве химических соединений ион никеля проявляет валентность II [99, 100]. Например, в шпинели  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  ионы  $\text{Ni}$  двухвалентны и занимают октаэдрическую позицию [101]. Замещение ионов  $\text{Ga}^{3+}$  ионами никеля  $\text{Ni}^{3+}$  в структуре  $\text{GaBO}_3$ , где трехвалентный никель может быть стабилизирован кристаллической решеткой  $\text{GaBO}_3$ , возможно, скорее всего, только при малых количествах примесных ионов никеля. С увеличением содержания никеля такая стабилизация, по-видимому, станет невозможной, и никель приобретет более характерный заряд 2+, что должно приводить к появлению новой, отличной от бората галлия, кристаллической фазы.

Кристаллизация проводилась в системе  $\text{NiO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  по методике раствор-расплавного синтеза, описанной выше (см.п.2.1). Для получения монокристаллов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  с максимально возможным  $x$ , изменялось соотношение оксидов  $\text{NiO}$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в исходной шихте (примеры составов приведены в таблице 2.13).

В таблице 2.14 приведены основные характеристики соответствующих температурных режимов. Контроль кристаллообразования и роста микрокристаллов осуществлялся при помощи зонда.

**Таблица 2.13.** Составы шихты для синтеза монокристаллов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  и  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ , масс.%

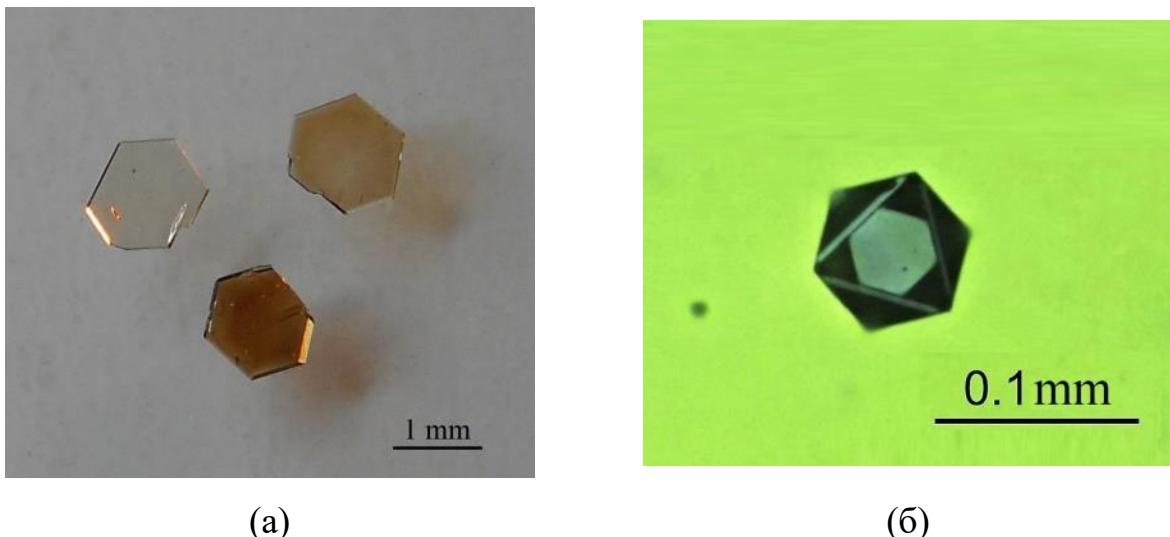
	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$
$\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ $x=0,0004-0,0012$	18,57	0,03	42,4	27,3	11,7
$\text{NiGa}_2\text{O}_4$	17,85	0,75			

**Таблица 2.14.** Температурные режимы синтеза монокристаллов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  и  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$

	$\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$	$\text{NiGa}_2\text{O}_4$
Технологический режим	ОТ	ОТ
$T_g$ , °C	900	900
$t_g$ , ч	27	24
$k$ , шт.	-	2
$T_1^{\min}$ , °C	-	800
$t_1^{\min}$ , ч	-	4
$T_1^{\max}$ , °C	-	900
$t_1^{\max}$ , ч	-	24
$T_2^{\min}$ , °C	-	800
$t_2^{\min}$ , ч	-	4
$T_2^{\max}$ , °C	-	900
$t_2^{\max}$ , ч	-	24
$T_c$ , °C	830	815
$V_c$ , °C/ч	0,32	0,3
$T_{ex}$ , °C	780	760
$T_{off}$ , °C	500	500
$V_{off}$ , °C/ч	70	50
Длительность кристаллизации, сут.	8	10

В результате серии ростовых экспериментов были получены два вида

кристаллов: в виде шестиугольных пластин и октаэдров (см. рисунок 2.24). Методом РСА было определено, что пластины – монокристаллы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ , а октаэдры – никель-галлиевая шпинель  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ .



**Рисунок 2.24.** Синтезированные монокристаллы (а) –  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ , (б) –  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$

Методом РФА установлено, что массовое содержание никеля по отношению к галлию в синтезированных образцах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  составляет 0,04-0,12%. Пластинчатые кристаллы имеют размеры 1,5-3 мм в поперечнике и до 0,5 мм толщиной. Методом РСА установлены параметры решетки для синтезированных монокристаллов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ :  $a = 4,56839(7)$  Å и  $c = 14,18518(35)$  Å.

Размеры синтезированных кристаллов  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  до 0,1 мм. Методом РСА определен параметр кубической решетки  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$   $a = 8,26051(39)$  Å.

Появление новой кристаллической фазы  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ , видимо, связано с превышением некоторой пороговой концентрации  $\text{NiO}$ , при которой соединение  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  уже не может образовываться. Точное определение этой пороговой концентрации структурного перехода является отдельной сложной ростовой задачей.

## Основные результаты главы 2

Разработана конструкция ростовой установки, обеспечивающая автоматизацию процесса синтеза монокристаллических структур на основе бората железа, которая позволяет проводить мониторинг всех этапов синтеза, управлять тепловым узлом установки согласно запланированному температурному режиму, проводить различного рода манипуляции с раствором-расплавом, кристаллодержателем и перемешивающим устройством.

Предложены способы восстановления раствора-расплава, позволяющие использовать его многократно, что значительно повышает эффективность процесса получения высокосовершенных монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  и  $^{57}\text{FeBO}_3$ . Отличительной особенностью предложенных способов является восстановление исходных соотношений кристаллообразующих компонент и растворителя путем досыпки оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или растворения монокристаллов бората железа, с последующей гомогенизацией.

Разработаны составы и соответствующие им технологические режимы, позволяющие получать пластинчатые монокристаллы  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$ ) размерами до 5-8 мм в поперечнике удовлетворительного кристаллического качества.

Впервые методом жидкофазной эпитаксии синтезирован новый функциональный материал – магнитная пленка  $\text{FeBO}_3$  толщиной до 3 мкм на диамагнитной подложке.

Методом электронной микроскопии изучены этапы островкового роста пленки бората железа на поверхности монокристалла  $\text{GaBO}_3$ . Качественный состав полученных образцов подтвержден методом энергодисперсионной спектроскопии. Рассогласование по параметру  $c$  между пленкой и подложкой составляет 0,297(34) Å.

Раствор-расплавным методом синтезированы монокристаллы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  и  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ . Установлено, что в продуктах синтеза появляется новая

кристаллическая фаза при превышении пороговой концентрации NiO в шихте.

Результаты главы 2 опубликованы в работах [39, 40, 83-89, 98, 102, 103].

### Глава 3    Исследование монокристаллических структур на основе $\text{FeBO}_3$ методом электронного магнитного резонанса

Электронный магнитный резонанс (ЭМР) – мощный инструмент исследования магнитоупорядоченных кристаллов, позволяющий получить сведения о величинах внутрикристаллических взаимодействий. Этот общий термин относится к любому типу магнитного резонанса с участием электронной системы, например, электронному парамагнитному резонансу (ЭПР), антиферромагнитному резонансу (АФМР), кластерному магнитному резонансу (КМР) и т.д. ЭМР позволяет идентифицировать магнитные состояния монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , возникающие при различном содержании железа и при разных температурах.

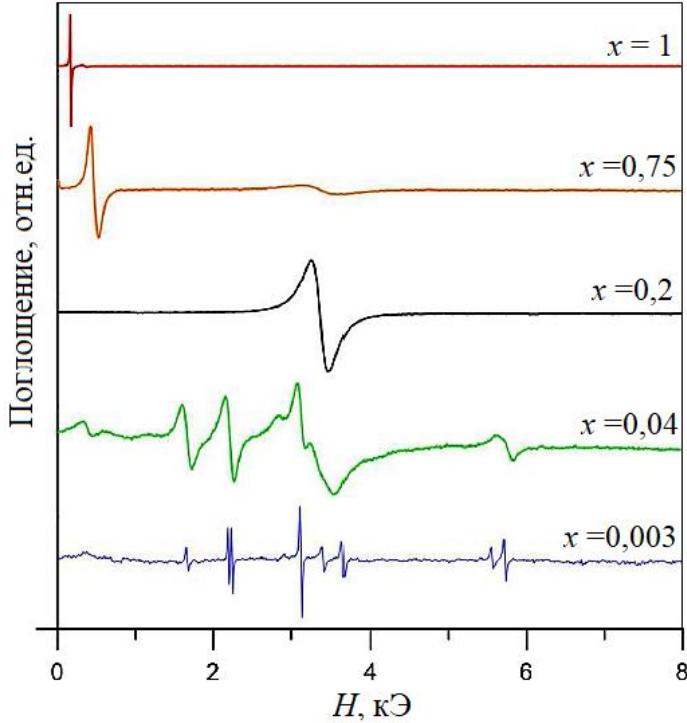
#### 3.1 Температурные и концентрационные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ ( $x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$ )

Для наблюдения ЭМР исследуемый образец помещают в постоянное магнитное поле  $H$ . Перпендикулярно  $H$  прикладывается слабое переменное поле  $h$  ( $h \ll H$ ) с частотой  $v$ . Часто конструкции ЭМР-спектрометров позволяют линейно изменять величину поля  $H$  при этом поддерживая постоянной частоту переменного поля  $v$ . При совпадении частоты колебаний вектора намагниченности с частотой осциллирующего поля  $v$  наблюдается резкое поглощение электромагнитной энергии (резонанс). Вид зависимости  $v$  от эффективных магнитных полей в антиферромагнетиках довольно сложен и различается для кристаллов разной структуры.

Исследования диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$ ) проводились методом ЭМР в диапазоне частот 8-38 ГГц

при температурах 4-300 К в магнитном поле  $H$  до 10 кЭ, приложенном в базисной плоскости монокристаллов.

На рисунке 3.1 представлены нормированные ЭМР-спектры монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  с различной степенью диамагнитного разбавления, полученные при комнатной температуре [104]. Видно, что при снижении концентрации магнитных ионов железа в кристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  происходит изменение вида спектра. При  $x = 1$  наблюдается только одна резонансная линия в области малых полей в диапазоне частот 8-38 ГГц при температурах 4-310 К (см. рисунок 3.1). Ранее эта линия была идентифицирована как низкочастотный АФМР [14]. При несколько более низком содержании железа  $x = 0,75$  помимо этой линии появляется еще одна широкая резонансная линия с эффективным  $g$ -фактором  $g_{\text{eff}} = 2$  в области больших магнитных полей. Предположив, что замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  происходит случайным образом, можно ожидать, что кристаллы  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  будут содержать области с разными локальными концентрациями железа, что подразумевает разную степень магнитного упорядочения в каждой из этих областей. В этом случае, узкая линия поглощения в малых полях может быть идентифицирована, по аналогии с  $\text{FeVO}_3$ , как низкочастотный АФМР, возникающий в полностью магнитоупорядоченных областях с высокой локальной концентрацией железа. В свою очередь, широкая линия в полях 3-4 кЭ может быть отнесена к КМР, проявляющемуся в областях с частичным магнитным упорядочением. При содержании железа  $x = 0,2$ , линия АФМР исчезает, а линия КМР становится более выраженной. При  $x = 0,04$  резонансная кривая выглядит как спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , уширенный диполь-дипольными взаимодействиями [105]. При очень низком содержании железа  $x = 0,003$ , спектр ЭПР заметно сужается.



**Рисунок 3.1.** Нормированные ЭМР-спектры монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , с различным  $x$  [104]

Одним из первых описал АФМР Ч.Киттель [106]. Ориентация равновесных намагниченностей подрешеток  $M_1$  и  $M_2$  определяется минимумом магнитной энергии системы. Это значит, что в равновесии  $M_1$  и  $M_2$  направлены параллельно некоторым эффективным магнитным полям, определяемым, как [1]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{eff1}} &= -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}_1} \\ \mathbf{H}_{\text{eff2}} &= -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}_2} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Прецессия векторов  $M_1$  и  $M_2$  вокруг эффективных полей, без учета диссипации, определяется уравнениями [107]:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_1}{dt} &= -\gamma [\mathbf{M}_1 \times \mathbf{H}_{\text{eff1}}] \\ \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} &= -\gamma [\mathbf{M}_2 \times \mathbf{H}_{\text{eff2}}] \end{aligned} \quad (3.2)$$

где  $\gamma = \frac{g e}{2m}$  ( $e$  – заряд электрона,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $m$  – масса электрона) - гиromагнитное отношение.

Решая уравнения (3.2), определяют условия возникновения резонанса, т.е. находят резонансные частоты. Если внешнее поле  $\mathbf{H}$  приложено в базисной плоскости ромбоэдрического легкоплоскостного антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом, то решения уравнений (3.2) имеют вид [108]:

$$\nu_1 = \gamma \left[ H(H + H_D) + H_{\Delta}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$\nu_2 = \gamma \left[ H_D(H + H_D) + 2H_a H_E + H_{2\Delta}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

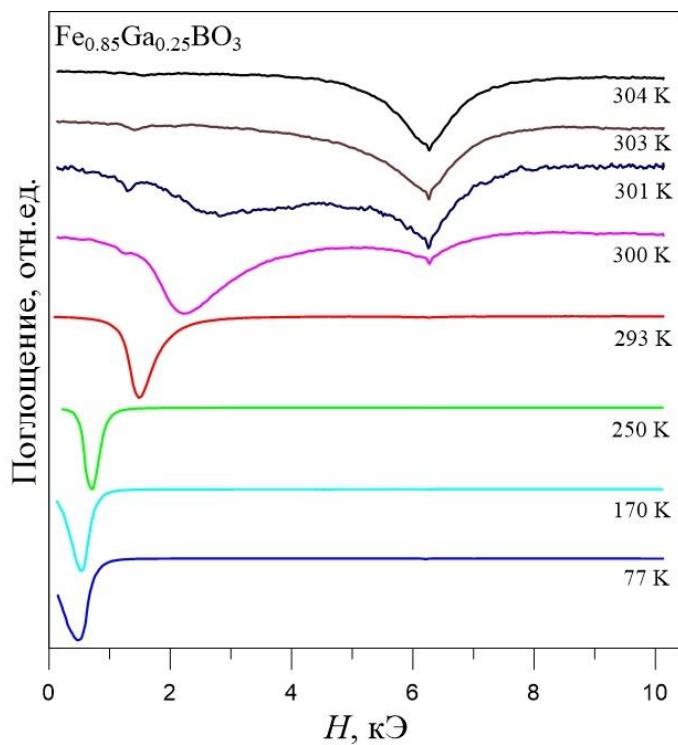
где  $H_D = \frac{D}{2M_0}$  – эффективное поле Дзялошинского,  $H_{\Delta}^2$  – низкочастотная

изотропная энергетическая щель,  $H_E = \frac{E}{2M_0}$  – эффективное обменное поле,

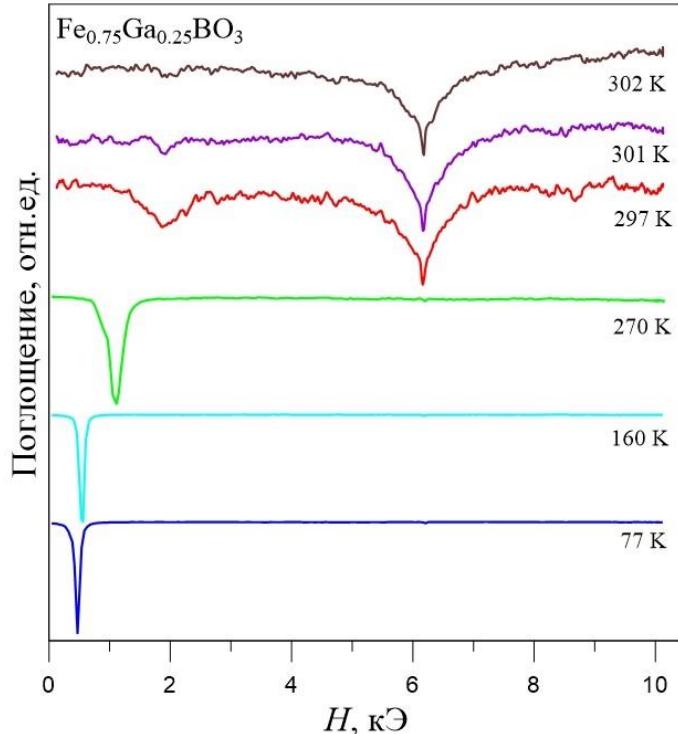
$H_a = \frac{a}{2M_0}$  – эффективное поле одноосной анизотропии,  $H_{2\Delta}^2$  –

высокочастотная изотропная энергетическая щель.

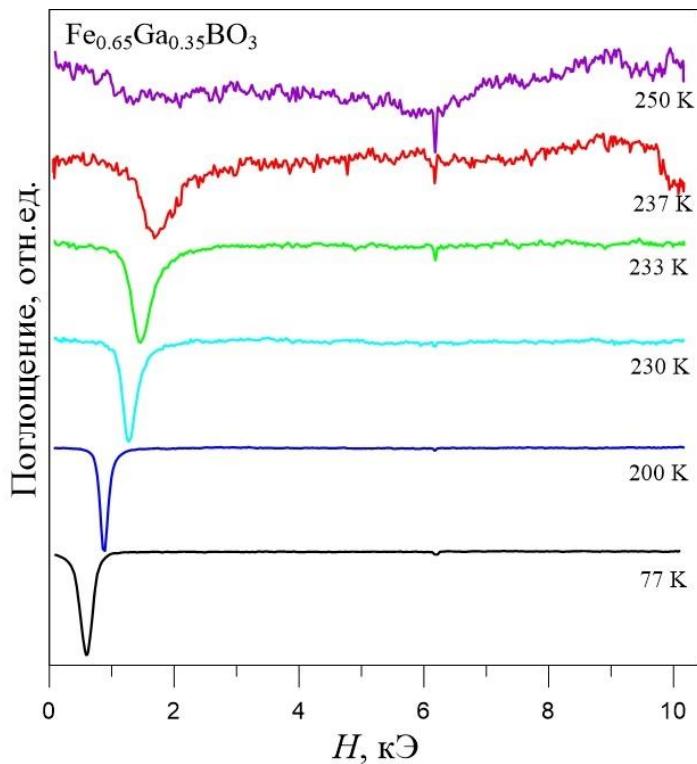
Температурные зависимости спектров ЭМР монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  представлены на рисунках 3.2-3.4. Видно, что линия АФМР при повышении температуры смещается в область больших полей, а при некоторой температуре исчезает. Определяя эту температуру как температуру магнитного фазового перехода  $T_N$ , установили:  $T_N \approx 304$  К для монокристалла  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{BO}_3$ ,  $T_N \approx 302$  К для монокристалла  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{BO}_3$ ,  $T_N \approx 250$  К для монокристалла  $\text{Fe}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{BO}_3$ . Наблюдаемое снижение  $T_N$  с увеличением степени диамагнитного разбавления объясняется тем, что в диамагнитно разбавленных кристаллах количество магнитных соседей у иона железа снижается, следовательно, уменьшается эффективное обменное поле [109]. Полученные значения хорошо согласуются с результатами, полученными методами магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии [66].



**Рисунок 3.2.** Нормированные ЭМР-спектры монокристалла  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{BO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при различных температурах



**Рисунок 3.3.** Нормированные ЭМР-спектры монокристалла  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{BO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при различных температурах

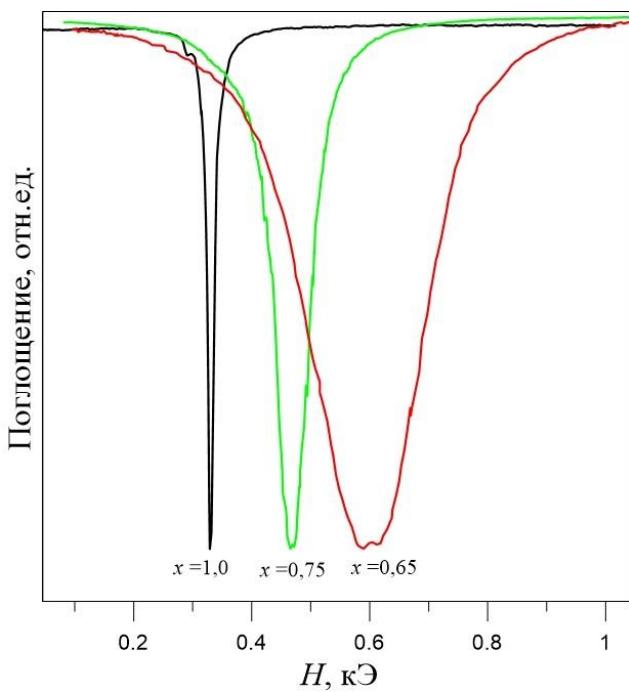


**Рисунок 3.4.** Нормированные ЭМР-спектры монокристалла  $\text{Fe}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{BO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при различных температурах

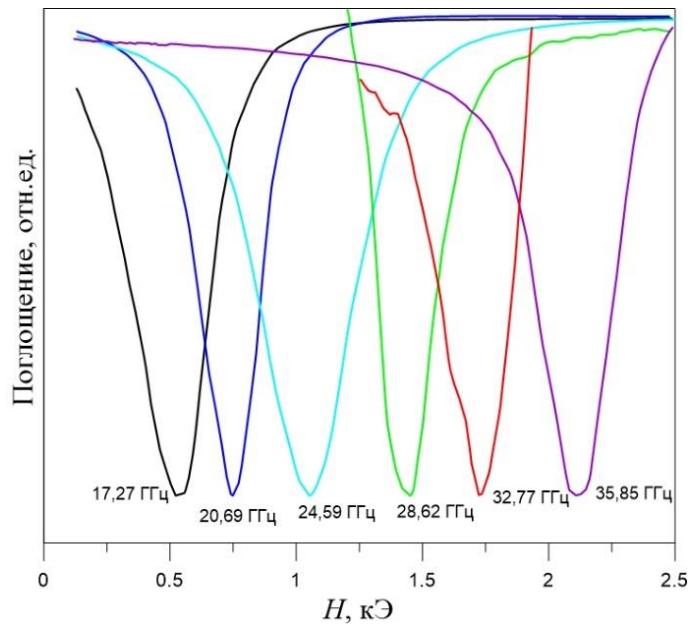
Для получения магнитных характеристик  $H_D$  и  $H_\Delta^2$  монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  необходимо более подробно изучить АФМР-линии поглощения.

На рисунке 3.5 показаны АФМР-спектры диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при различном  $x$ . Видно, что максимум линии поглощения смещается в область более высоких полей при увеличении степени диамагнитного разбавления монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Кроме того, наблюдается уширение линии, что связано со структурными неоднородностями, приводящими к распределению спектроскопических параметров.

На рисунке 3.6 показано смещение резонансной линии поглощения в АФМР-спектрах, полученных для монокристалла  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{BO}_3$  при температуре 170 К и различных частотах микроволнового поля. В результате анализа АФМР-спектров, записанных на различных частотах, были получены частотно-полевые зависимости (ЧПЗ) для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $x = 1; 0,85; 0,75, 0,65$ ) (см. рисунок 3.7, 3.8).



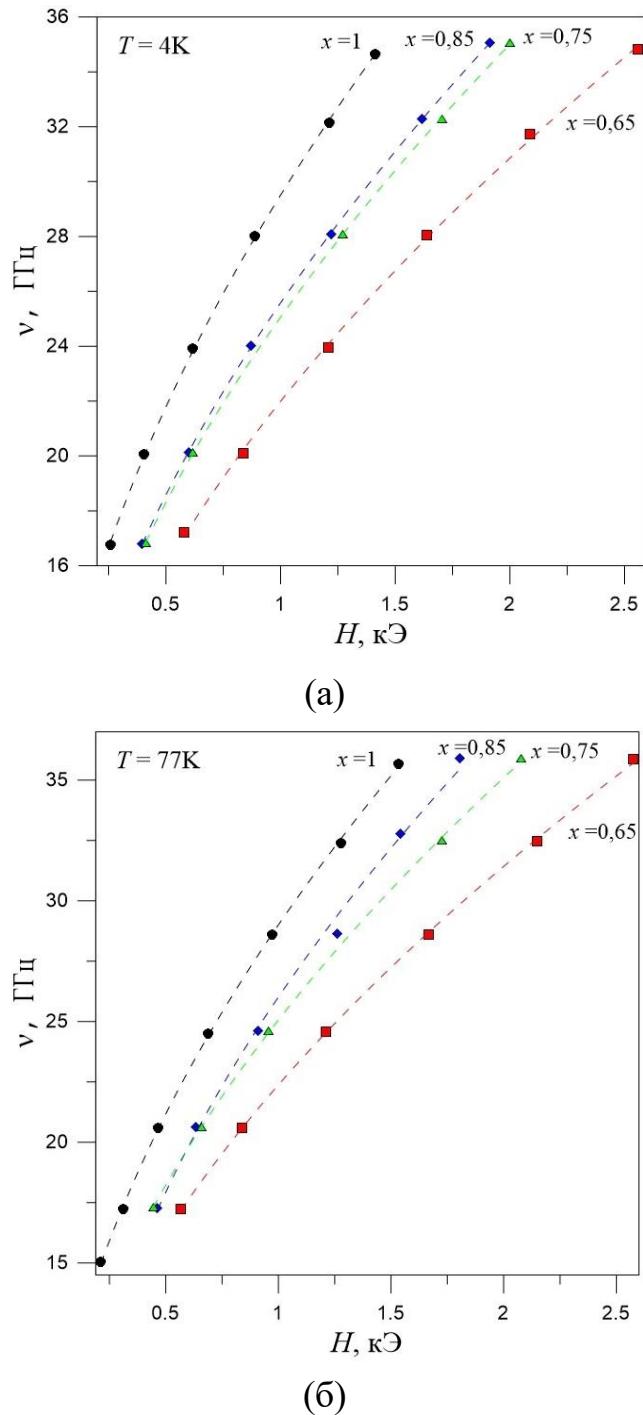
**Рисунок 3.5.** Нормированные АФМР-спектры монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при  $T=77$  К



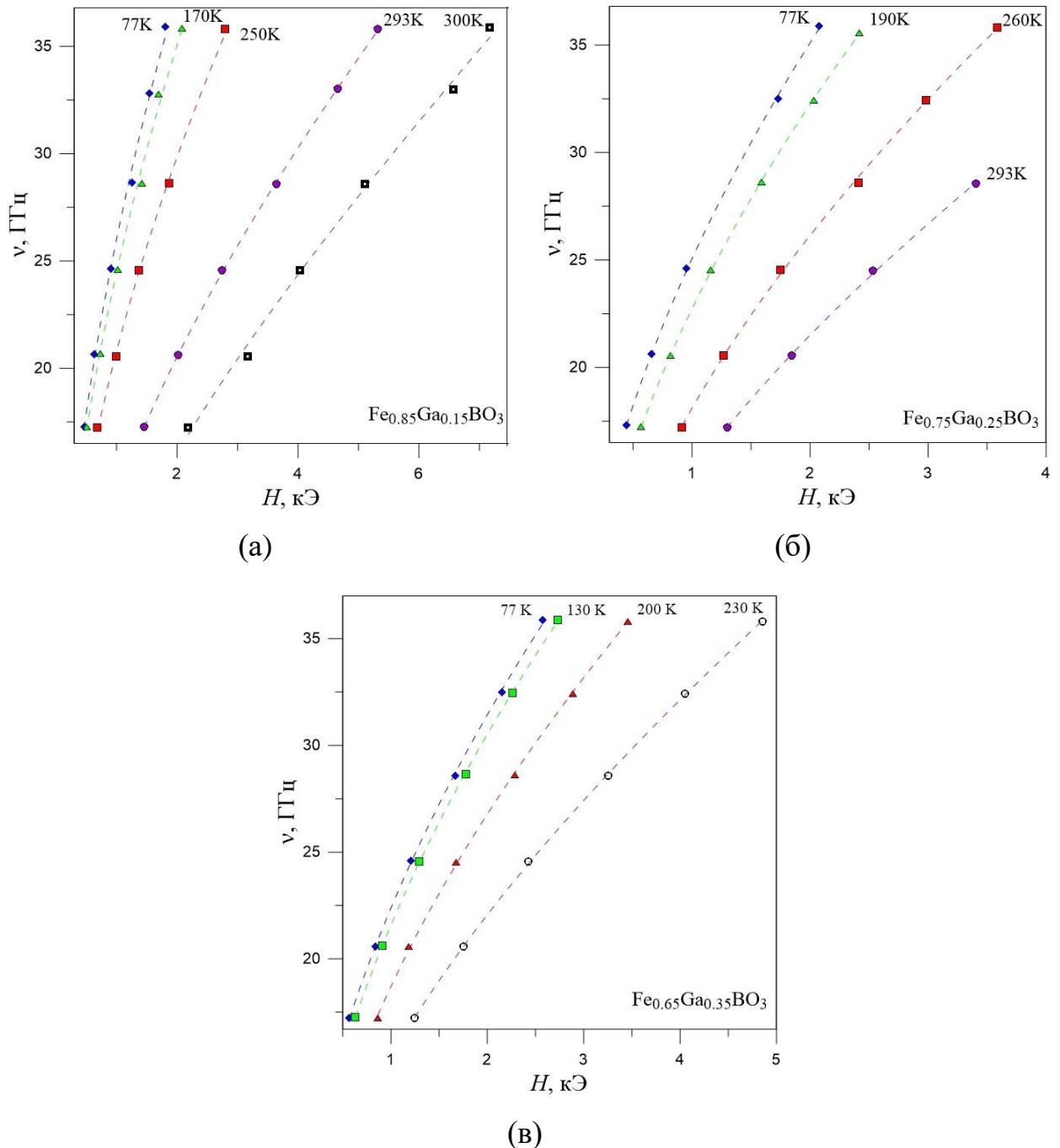
**Рисунок 3.6.** Нормированные АФМР-спектры монокристалла  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{BO}_3$ , полученные на различных частотах при температуре 170 К

Рисунок 3.7 демонстрирует смещение ЧПЗ, при фиксированной температуре, в область больших полей при увеличении степени диамагнитного разбавления монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Аналогичное смещение ЧПЗ

наблюдается и при фиксированном  $x$  при увеличении температуры (см. рисунок 3.8).



**Рисунок 3.7.** ЧПЗ монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при температуре (а) – 4 К и (б) – 77 К



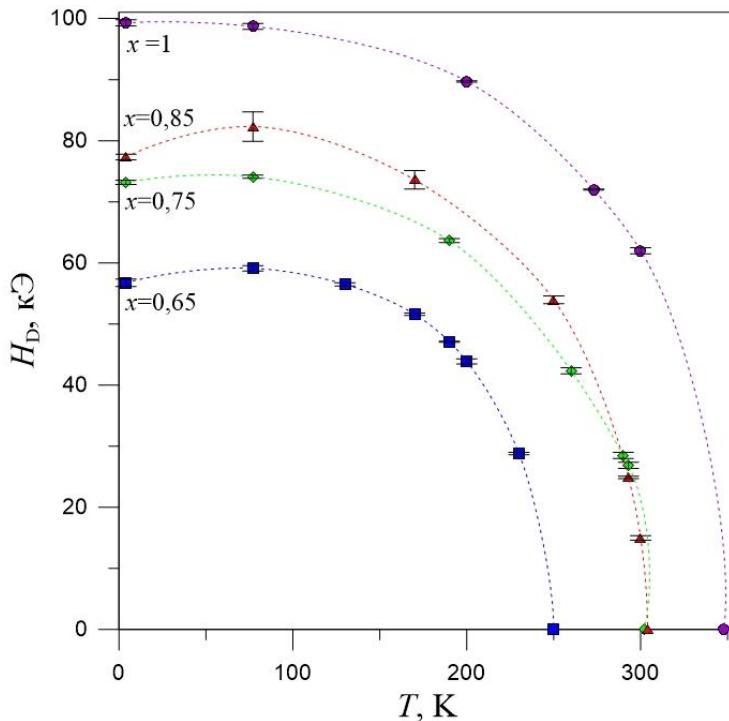
**Рисунок 3.8.** ЧПЗ монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при различных температурах:  
(а) –  $x = 0,85$ ; (б) –  $x = 0,75$ ; (в) –  $x = 0,65$

Приведенные в таблице 3.1 и 3.2 величины  $H_D$  и  $H_\Delta^2$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  получены методом аппроксимации ЧПЗ выражением (3.3). В  $\text{FeBO}_3$  при охлаждении от температуры  $T_N$  значение  $H_D$  резко увеличивается (350-80K), а при более низких температурах это увеличение становится более плавным [14].

**Таблица 3.1.** Значения  $H_D$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , кЭ

$T, \text{ К}$	$x$				
	0,65	0,75	0,85	1	$\text{FeBO}_3$ [14]
4	56,74±0,60	73,18±0,36	77,33±0,45	99,3±0,5	101,2±0,1
77	59,12±0,45	74,10±0,25	82,31±2,4	98,7±0,5	99,3±0,2
130	56,49±0,27				
170	51,6±0,2		73,60±1,50		
190	47,1±0,1	63,65±0,31			
200	43,88±0,40				89,7±0,1
230	28,81±0,20				
250			53,96±0,65		
260		42,36±0,50			
273					72,0±0,1
290		28,50±0,50			
293		26,86±0,50	24,89±0,21		
300			14,99±0,36		62,0±0,5

Для диамагнитно-разбавленных кристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  наблюдается несколько иная тенденция (см. рисунок 3.9). При охлаждении этих кристаллов от температуры  $T_N$  значение  $H_D$  сначала также увеличивается, а затем проходит через максимум и уменьшается. Снижение  $H_D$  в кристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при низких температурах может быть связано с уменьшением угла скоса между намагниченностями двух подрешеток. Это может происходить в случае, когда антиферромагнитный вектор  $\mathbf{l}$ , изначально лежащий в базисной плоскости, начинает выходить из плоскости, поворачиваясь вдоль оси  $C_3$ . В результате происходит переход от состояния легкоплоскостного антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом к легкоосному антиферромагнетику, где слабый ферромагнетизм отсутствует. Такой переход (переход Морина), например, возникает в гематите [110]. Выяснение природы наблюдаемого уменьшения  $H_D$  в кристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  требует дополнительных нейтронографических и мессбауэровских спектроскопических исследований.



**Рисунок 3.9.** Температурная зависимость  $H_D$  в кристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с различным  $x$

В таблице 3.2 представлены полученные значения  $H_\Delta^2$  для диамагнитно-разбавленных кристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  и  $\text{FeBO}_3$  [14]. Кристаллы  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с относительно высоким содержанием железа имеют значения  $H_\Delta^2$ , сравнимые с  $H_\Delta^2$  для  $\text{FeBO}_3$ , особенно при низких температурах. С уменьшением температуры от  $T_N$  до 4К величина  $H_\Delta^2$  увеличивается: в области температур близких  $T_N$  – резко, а в области низких температур более плавно (повторяя тенденцию  $\text{FeBO}_3$  [14]).

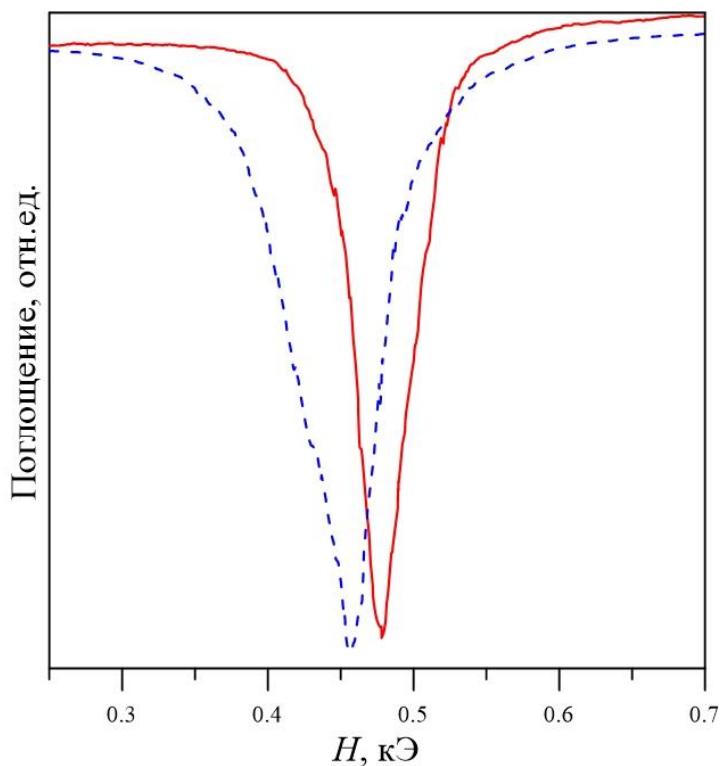
**Таблица 3.2.** Значения  $H_\Delta^2$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , кЭ $^2$

$T$ , К	$x$			
	0,65	0,75	0,85	$\text{FeBO}_3$ [14]
4	$5,20 \pm 0,45$	$6,02 \pm 0,45$	$4,3 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,2$
77	$4,90 \pm 0,30$	$5,00 \pm 0,15$	$3,9 \pm 1,2$	$4,25 \pm 0,25$
200	$1,65 \pm 0,10$	$0,7 \pm 0,2$		$1,6 \pm 0,2$
250			$0,70 \pm 0,55$	
300				$0,6 \pm 0,5$

### 3.2 Анизотропная энергетическая щель в монокристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ ( $x=1; 0,85; 0,75$ )

Детальное исследование низкочастотного АФМР позволило определить  $H_D$  и  $H_{\Delta}^2$  для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  (см.п.3.1).

При поворотах внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  в плоскости кристалла происходит смещение резонансной линии АФМР. Для примера на рисунке 3.10 показаны спектры монокристалла  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{BO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при температуре 77 К при двух различных ориентациях магнитного поля в базисной плоскости: параллельно оси симметрии 2-го порядка  $C_2$  ( $\phi = 0$ ) и параллельно плоскости симметрии  $m$  ( $\phi = 30^\circ$ ).



**Рисунок 3.10.** Нормированный АФМР спектр монокристалла  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{BO}_3$ , полученный на частоте 17,2 ГГц при температуре 77К:  $\mathbf{H} \parallel C_2$  (синяя пунктирная линия),  $\mathbf{H} \parallel m$  (красная линия)

При учете базисной гексагональной анизотропии выражение (3.3) для тригональных антиферромагнетиков обобщается [41], [52]:

$$\nu = \gamma [H(H + H_D) + G_{\text{tot}}]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

где  $G_{\text{tot}}$  - энергетическая щель, имеющая изотропную  $G_{\text{iso}} = H_{\Delta}^2$ , и анизотропную  $G_{\text{aniso}}$ , составляющую:

$$G_{\text{tot}} = G_{\text{iso}} + G_{\text{aniso}} \quad (3.6)$$

Экспериментальная зависимость энергетической щели  $G_{\text{tot}}$  от угла приложения поля  $\phi$  носит сложный характер (см. рисунок 3.11).

Анизотропная часть энергетической щели (3.6), включает гексагональный вклад,  $G_{\text{hex}}$ , обусловленный анизотропией в базисной плоскости, и одноосный вклад,  $G_{\text{ax}}$ .

$$G_{\text{aniso}} = G_{\text{hex}} + G_{\text{ax}} \quad (3.7)$$

Гексагональный вклад, в соответствии с симметрией кристалла имеет вид [41]:

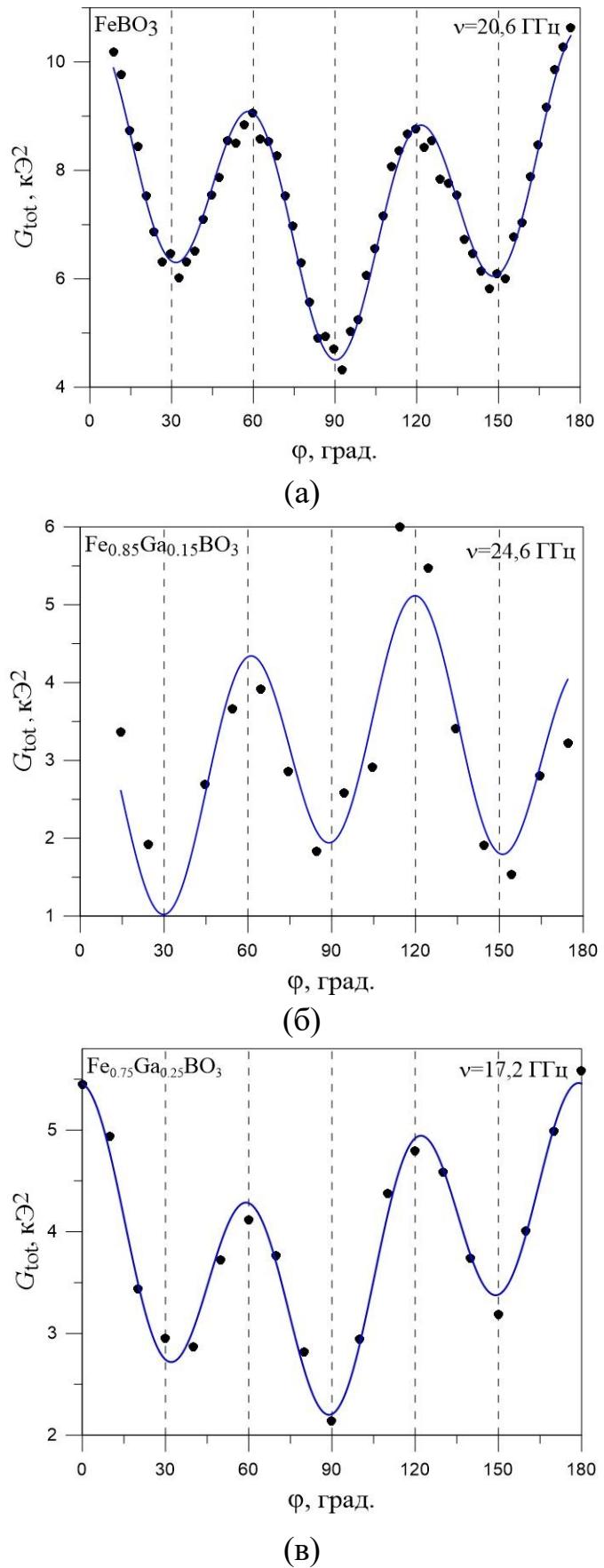
$$G_{\text{hex}} = 36H_E H_{\text{hex}} \cos 6\varphi \quad (3.8)$$

где  $H_{\text{hex}}$  – поле гексагональной анизотропии,  $\varphi$  - угол между направлением приложенного поля  $\mathbf{H}$  и осью симметрии  $C_2$ .

Одноосный вклад  $G_{\text{ax}}$  может возникать в результате небольшого отклонения внешнего поля  $\mathbf{H}$  от базисной плоскости кристалла, связанного с техническими особенностями эксперимента, или же из-за механических напряжений [111], и его угловая зависимость может быть представлена с учетом углового сдвига  $f$ , определяющего отклонение оси одноосной анизотропии от оси  $C_2$ :

$$G_{\text{ax}} = p \cos 2(\varphi + f) \quad (3.9)$$

Экспериментальные зависимости (см. рисунок 3.11), полученные для образцов ( $x=1; 0,85; 0,75$ ), были аппроксимированы выражением (3.6) с учетом (3.5), (3.7), (3.8), (3.9) и предварительно определенных значений  $H_D$  (см. таблицу 3.1). Результаты аппроксимации представлены в таблице 3.3.



**Рисунок 3.11.** Зависимость  $G_{\text{tot}}(x)$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при  $T=77\text{K}$ :  
 (а) –  $x=1$ ; (б) –  $x=0,85$ ; (в) –  $x=0,75$

**Таблица 3.3.** Параметры аппроксимации угловых зависимостей согласно формуле (3.6)

$x$	$H_{\Delta}^2$ , кЭ $^2$	$36H_E H_{\text{hex}}$ , кЭ $^2$	$p$ , кЭ $^2$	$f$ , °
1	$6,55 \pm 0,05$	$1,95 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,05$	0
0,85	$3,06 \pm 0,06$	$1,52 \pm 0,23$	$-0,53 \pm 0,08$	$-4 \pm 4$
0,75	$3,83 \pm 0,42$	$1,13 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,03$	$19,5 \pm 1,3$

Видно, что величина  $36H_E H_{\text{hex}}$  уменьшается при увеличении степени диамагнитного разбавления, что объясняется тем, что обе величины,  $H_E$  и  $H_{\text{hex}}$ , зависят от содержания магнитных ионов.  $H_E$  также зависит от числа ближайших магнитных соседей данного иона железа, которое уменьшается при диамагнитном разбавлении [109]. Для  $H_{\text{hex}}$  следует учесть, что базисная анизотропия в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , включает два основных вклада:

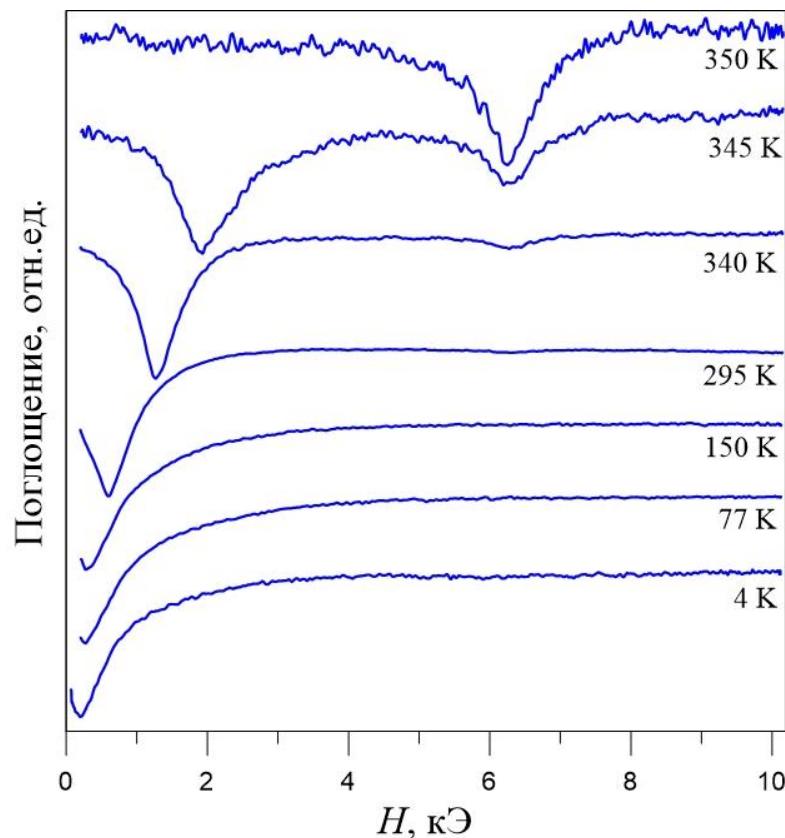
- первый – линейно зависит от содержания магнитных ионов в кристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  и обусловлен наличием кристаллического поля;
- второй – возникает в результате диполь-дипольного взаимодействия, при этом диполь следует рассматривать не как точечный объект, имеющий пренебрежимо малые размеры, а использовать модель «протяженных диполей» [41].

### 3.3 Температурные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для пленки $\text{FeVO}_3$ на подложке $\text{GaVO}_3$

ЭМР-исследования синтезированной пленки  $\text{FeVO}_3$  (толщина 3-4 мкм) на диамагнитной подложке проводились в интервале частот 15-35,7 ГГц при температурах 4-350 К в намагничивающем поле до 10 кЭ, приложенном в базисной плоскости образца.

На рисунке 3.12 приведены ЭМР-спектры пленки  $\text{FeVO}_3$ , полученные на частоте 17,2 ГГц при различных температурах. Видно, что линия АФМР при повышении температуры сдвигается в область больших полей и исчезает при

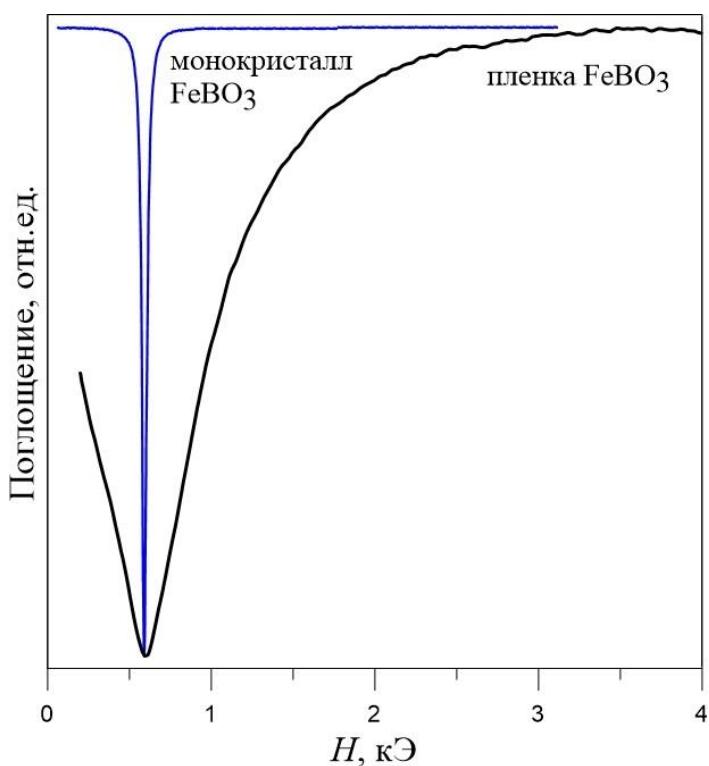
температуре около 350 К, как и в монокристалле FeVO<sub>3</sub>. Таким образом, можно заключить, что температура Нееля для пленки такая же, как и у монокристалла FeVO<sub>3</sub>. В полях больше 6 кЭ при температурах 300-350 К наблюдается еще одна линия поглощения с  $g_{\text{eff}} \approx 2$ , она менее интенсивна по сравнению с линией АФМР. Подобный вид ЭМР-спектров наблюдался при магниторезонансных исследованиях диамагнитно-разбавленных боратов Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>VO<sub>3</sub> (см. п.3.1). Можно предположить, что в образце присутствует переходной слой пленка-подложка, где помимо ионов железа имеются ионы галлия, встроившиеся в решетку FeVO<sub>3</sub> на начальном этапе формирования пленки. Так как локальная концентрация железа в этом слое распределяется неоднородно, то возможно формирование скоплений магнитных ионов (кластеров), которые будут являться причиной КМР.



**Рисунок 3.12.** Нормированные ЭМР-спектры пленки FeVO<sub>3</sub>, полученные при  $\nu=17$  ГГц

Линия низкочастотного АФМР для пленки FeVO<sub>3</sub> значительно шире, чем

для объемного образца  $\text{FeBO}_3$ . В качестве примера на рисунке 3.13 приведены нормированные АФМР-спектры монокристалла  $\text{FeBO}_3$  и пленки  $\text{FeBO}_3$  на диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$ , полученные на частоте  $v=17,2 \text{ ГГц}$  при температуре  $T=295\text{K}$ . Уширение линий АФМР наблюдается во всем интервале температур и связано со структурной неоднородностью и внутренними напряжениями, возникающими в пленке, которые приводят к статистическим распределениям спектроскопических параметров, к сдвигу резонансных полей и, как следствие, уширению линий.



**Рисунок 3.13.** Нормированные АФМР-спектры монокристалла  $\text{FeBO}_3$  и пленки  $\text{FeBO}_3$ , полученные на  $v=17,2 \text{ ГГц}$  при  $T=295 \text{ K}$

При подробном изучении АФМР-спектров пленки  $\text{FeBO}_3$ , записанных на разных микроволновых частотах, были получены ЧПЗ для разных температур (см. рисунок 3.14). Аппроксимация данных зависимостей выражением (3.3) позволила получить значения  $H_D$  и  $H_{\Delta}^2$  для пленки  $\text{FeBO}_3$ . Результаты аппроксимации приведены в таблице 3.4.

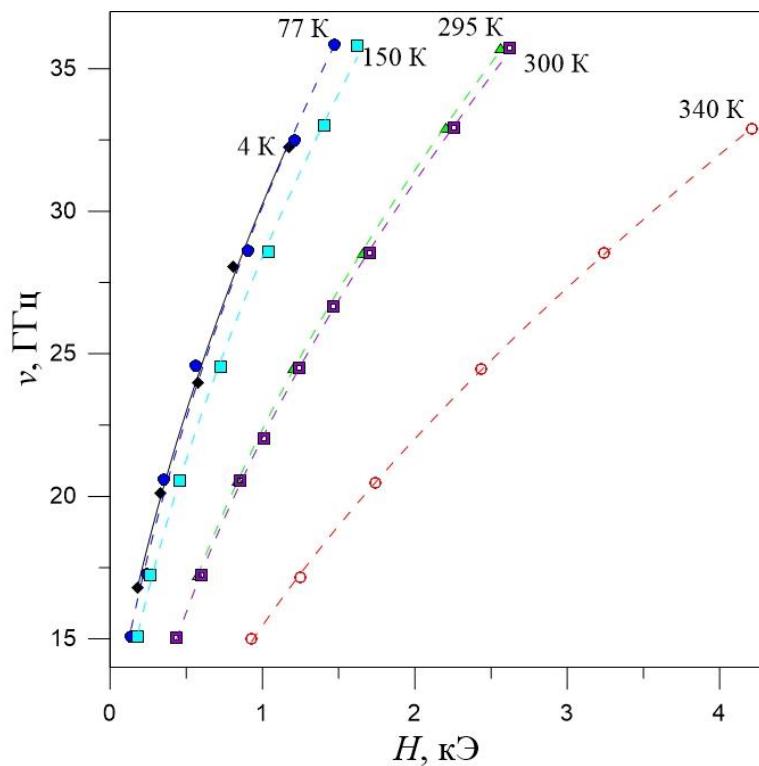
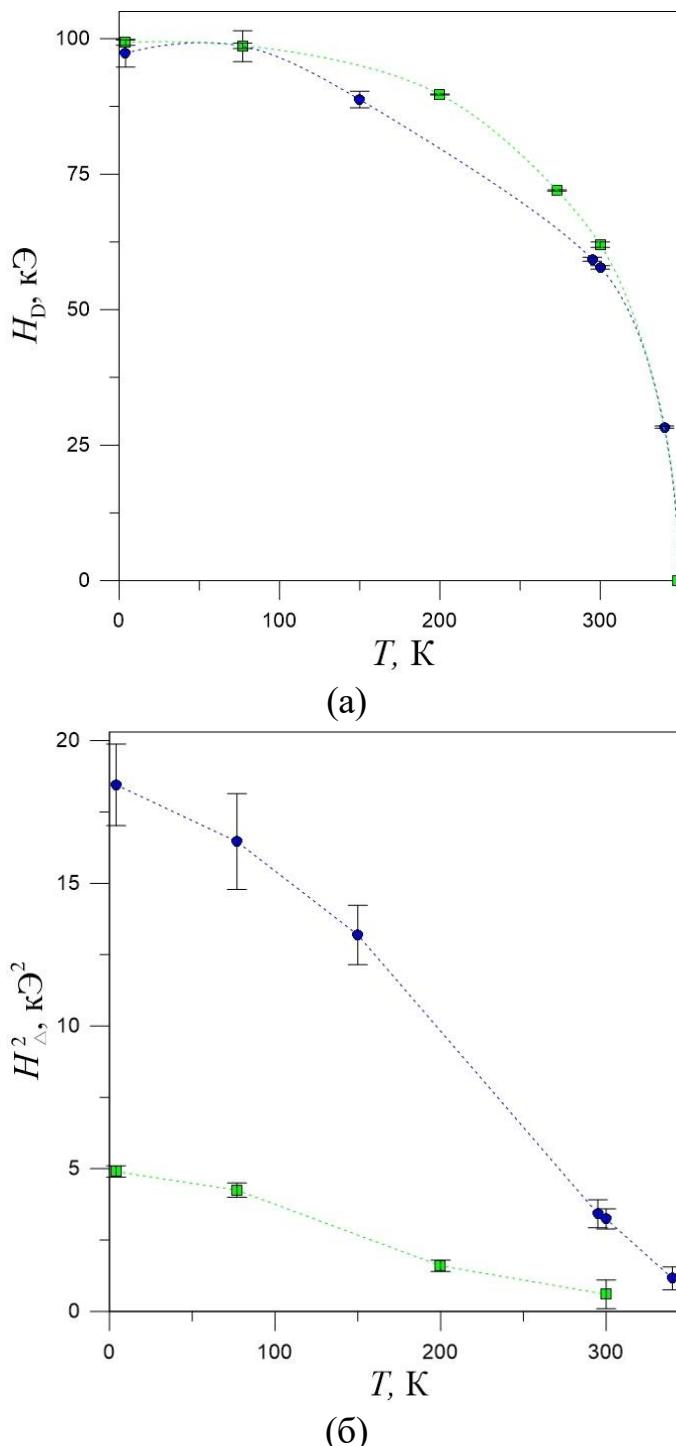


Рисунок 3.14. ЧПЗ пленки  $\text{FeBO}_3$ , полученные при различных температурах

Таблица 3.4. Значения  $H_D$  и  $H_\Delta^2$  для пленки  $\text{FeBO}_3$

$T, \text{К}$	$H_D, \text{кЭ}$	$H_\Delta^2, \text{кЭ}^2$
4	97,32 ± 2,57	18,42 ± 1,43
77	98,62 ± 2,84	16,46 ± 1,68
150	88,77 ± 1,52	13,19 ± 1,04
295	59,33 ± 0,37	3,42 ± 0,49
300	57,81 ± 0,30	3,24 ± 0,35
340	28,34 ± 0,20	1,16 ± 0,40

Температурные зависимости  $H_D$  и  $H_\Delta^2$  для пленки и, для сравнения, монокристалла  $\text{FeBO}_3$  представлены на рисунке 3.15. Видно, что при низких температурах  $H_D$  не меняется (в пределах ошибки метода), а при дальнейшем увеличении температуры - уменьшается. Величина изотропной энергетической щели  $H_\Delta^2$  уменьшается при увеличении температуры, повторяя тенденцию температурной зависимости  $H_\Delta^2$  для монокристалла  $\text{FeBO}_3$  (см. рисунок 3.15.б).



**Рисунок 3.15.** Температурные зависимости величин (а) –  $H_D$  и (б) –  $H_{\Delta}^2$  для пленки  $\text{FeBO}_3$  (синие кружки) и монокристалла  $\text{FeBO}_3$  (зеленые квадраты)

Полученные значения  $H_D$  для пленки  $\text{FeBO}_3$  близки к ранее определенным для монокристалла  $\text{FeBO}_3$  [14]. С другой стороны,  $H_{\Delta}^2$  для пленки  $\text{FeBO}_3$  значительно больше, чем для монокристалла, что объясняется механическими напряжениями, возникающими в результате несовпадения

структурных параметров пленки и подложки [79].

### Основные результаты главы 3

В ЭМР-спектрах монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  при увеличении степени диамагнитного разбавления наблюдается постепенный переход от АФМР при  $x = 1$  к ЭПР изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при очень малом содержании железа. При этом возможно одновременное существование АФМР и КМР, возникающих, соответственно, от полностью и частично магнитоупорядоченных областей кристалла.

Методом АФМР получены температурные и концентрационные зависимости поля Дзялошинского, изотропной и анизотропной энергетической щели для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  ( $x = 1; 0,85; 0,75; 0,65$ ) в интервале температур 4-300 К.

Установлено, что с увеличением степени диамагнитного разбавления величины  $T_N$  и  $H_D$  существенно уменьшаются.

Определена зависимость обобщенной энергетической щели  $G_{\text{tot}}$  от угла  $\phi$  приложения магнитного поля  $\mathbf{H}$  в базисной плоскости кристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$  ( $x = 1; 0,85; 0,75$ ) при  $T = 77$  К. Показано, что экспериментальную низкочастотную ветвь АФМР можно адекватно описать при учете в  $G_{\text{tot}}$ , наряду с гексагональным вкладом, одноосного вклада в базисную магнитную анизотропию.

Установлено, что гексагональная составляющая анизотропной энергетической щели,  $36H_EH_{\text{hex}}$ , уменьшается с увеличением степени диамагнитного разбавления.

Методом ЭМР получены температурные зависимости поля Дзялошинского и изотропной энергетической щели для пленки  $\text{FeVO}_3$  на диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$ . Установлено, что значения  $H_D$  пленки  $\text{FeVO}_3$  близки к ранее определенным для монокристалла  $\text{FeVO}_3$ , а величина  $H_{\Delta}^2$

пленки FeBO<sub>3</sub> значительно больше, чем для монокристалла. Это объясняется наличием в пленке механических напряжений, обусловленных несовпадением структурных параметров FeBO<sub>3</sub> и GaBO<sub>3</sub>.

Результаты главы 3 опубликованы в работах [39, 104, 112-115]

## Глава 4 Внутрикристаллические взаимодействия в диамагнитно-разбавленных монокристаллах на основе бората железа

Различные механизмы, формирующие магнитные свойства кристаллов на основе бората железа, имеют различную зависимость от концентрации магнитных ионов и температуры. Таким образом, экспериментальное изучение этих зависимостей и последующее их моделирование позволяет выделить доминирующие механизмы, определяющие эти свойства, а также лучше понять природу внутрикристаллических взаимодействий в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ .

### 4.1 Обменное взаимодействие в монокристаллах $\text{FeBO}_3$

Энергия обменного взаимодействия для пары ближайших ионов железа в монокристалле  $\text{FeBO}_3$  при  $T=0$  может быть выражена следующим образом:

$$\mathcal{E}_{\text{ex\_pair}} = -\frac{1}{2} a_{\text{ex}} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \quad (4.1)$$

где  $a_{\text{ex}}$  – обменная константа для пары ближайших ионов железа с магнитными моментами  $\boldsymbol{\mu}_1$  и  $\boldsymbol{\mu}_2$ , принадлежащих разным подрешеткам.

Плотность энергии обменного взаимодействия в кристалле  $\text{FeBO}_3$ :

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \frac{N}{V} Z a_{\text{ex}} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \quad (4.2)$$

где  $N$  – количество ионов железа в объеме  $V$ ,  $Z$  – количество ближайших соседей для каждого иона железа (первая координационная сфера).

Для  $\text{FeBO}_3$   $Z=6$  и выражение (4.1) упрощается:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -3n a_{\text{ex}} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \quad (4.3)$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – концентрация ионов железа, для  $\text{FeBO}_3$   $n = 2,236 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Преобразовывая (4.3) с учетом (1.1), получим

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -12 \frac{a_{\text{ex}}}{n} \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \quad (4.4)$$

Используя выражения (1.2), векторы подрешеточной намагниченности  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  можно выразить через приведенные векторы  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= M_0(\mathbf{m} + \mathbf{l}) \\ \mathbf{M}_2 &= M_0(\mathbf{m} - \mathbf{l}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Учитывая (4.5), преобразуем (4.4) :

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -12 \frac{a_{\text{ex}}}{n} M_0^2 (\mathbf{m}^2 - \mathbf{l}^2) \quad (4.6)$$

Используя (1.3), получим:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -12 \frac{a_{\text{ex}}}{n} M_0^2 (2\mathbf{m}^2 - 1) = E_0 + \frac{1}{2} E \mathbf{m}^2 \quad (4.7)$$

где первое слагаемое  $E_0$  изотропно, а второе содержит обменную константу FeBO<sub>3</sub>, определенную экспериментально  $E = 6,26 \cdot 10^9$  Эрг/см<sup>3</sup> [116], и дает возможность вычислить  $a_{\text{ex}}$  для пары ближайших ионов железа:

$$a_{\text{ex}} = -\frac{1}{48} \frac{n}{M_0^2} E \quad (4.8)$$

Полагая, что  $a_{\text{ex}}$  не зависит от степени диамагнитного разбавления, можно вычислить обменную константу для диамагнитно-разбавленных Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>.

## 4.2 Обменное взаимодействие в диамагнитно-разбавленных монокристаллах Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>

В железо-галлиевых боратах Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> за счет диамагнитного разбавления происходит замещение части магнитных ионов железа диамагнитными. Тогда в зависимости от  $x$  число ближайших соседей  $Z$  может принимать значения от 1 до 6. В этом случае плотность энергии обменного

взаимодействия для таких кристаллов имеет следующий вид:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{mix}} = -\frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_i^N Z_i a_{\text{ex}} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \quad (4.9)$$

где суммирование ведется по всем ионам железа  $N$ , заключенным в объеме  $V$ , тогда  $n_{\text{mix}} = \frac{N}{V}$  – концентрация магнитных ионов в диамагнитно-разбавленном  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  кристалле.

Перепишем уравнение (4.9) через подрешеточные намагниченности  $\mathbf{M}_{1,2}^{\text{mix}} = \frac{1}{2} n_{\text{mix}} \boldsymbol{\mu}_{1,2}$ , аналогично (4.3):

$$\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{mix}} = -2 \frac{a_{\text{ex}}}{V n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i \mathbf{M}_1^{\text{mix}} \cdot \mathbf{M}_2^{\text{mix}} \quad (4.10)$$

Выражая подрешеточные намагниченности через приведенные вектора  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$ , аналогично (4.5), получим:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{mix}} = -2 \frac{a_{\text{ex}} M_{\text{mix}}^2}{V n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i (\mathbf{m}^2 - \mathbf{l}^2) \quad (4.11)$$

где  $M_{\text{mix}}$  – модуль подрешеточной намагниченности в диамагнитно-разбавленном  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  кристалле. Учитывая (1.3), получим:

$$\mathcal{E}_{\text{ex}}^{\text{mix}} = -2 \frac{a_{\text{ex}} M_{\text{mix}}^2}{V n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i (2\mathbf{m}^2 - 1) = E_0 + \frac{1}{2} E_{\text{mix}} \mathbf{m}^2 \quad (4.12)$$

В итоге обменная константа для диамагнитно-разбавленных железо-галлиевых боратов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  может быть вычислена в соответствии с выражением:

$$E_{\text{mix}} = -8 \frac{a_{\text{ex}} M_{\text{mix}}^2}{V n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i \quad (4.13)$$

Величины  $n_{\text{mix}}, M_{\text{mix}}, \sum_i^N Z_i$  в формуле (4.13) зависят от количества магнитных

ионов, которое задается составом монокристалла  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , где  $0 \leq x \leq 1$ .

Для численного расчета с использованием выражения (4.13) была разработана программа на языке Fortran, логическая схема которой представлена на рисунке 4.1.

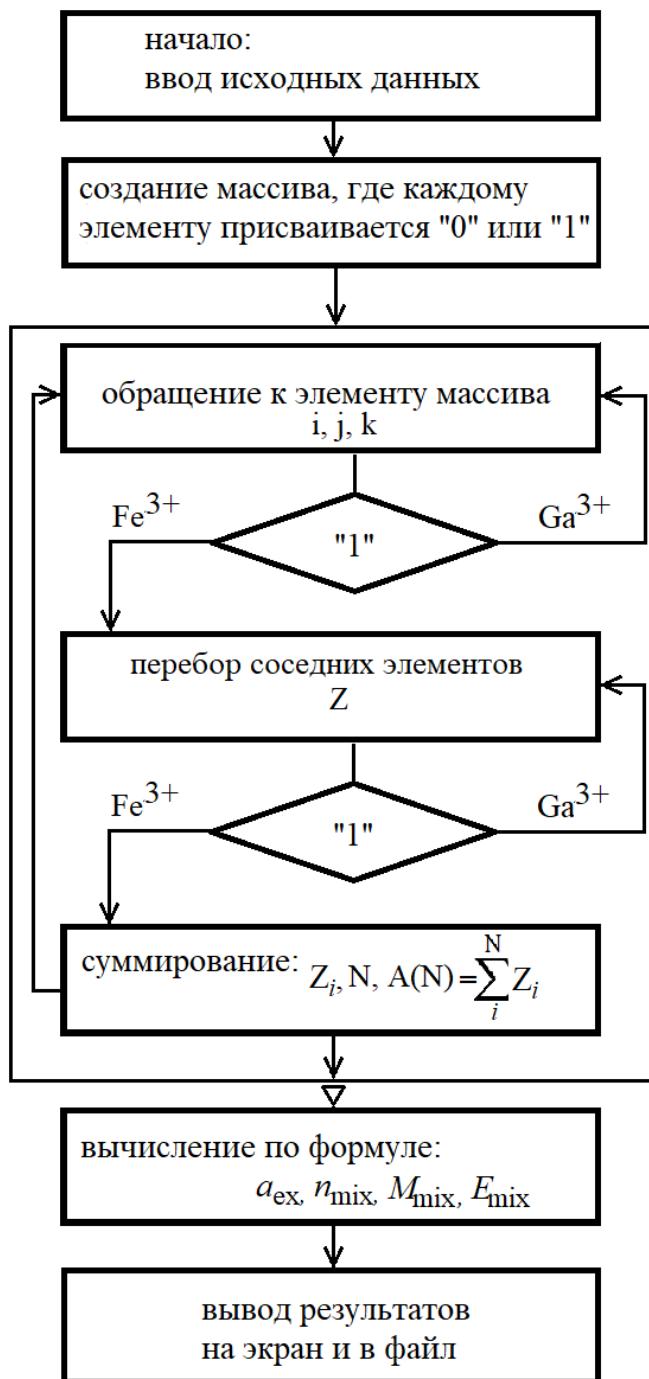
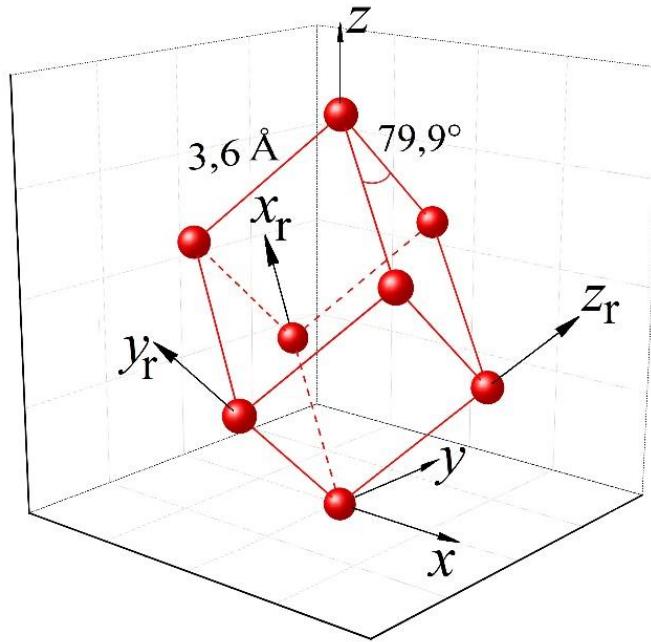


Рисунок 4.1. Логическая схема программы

Моделирование диамагнитно-разбавленной кристаллической решетки Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> осуществляется с использованием метода Монте-Карло [117]. При этом создается трехмерный массив из 500×500×500 элементов, каждому из которых присваивается значение «0» или «1», обозначающие ион Ga<sup>3+</sup> или Fe<sup>3+</sup>,

соответственно. Соотношение «0» и «1» в массиве определяется значением  $x$  для состава  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Для моделирования металлической матрицы монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  использована примитивная ячейка  $\text{FeBO}_3$  с параметрами:  $a = 3,6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79,9^\circ$  (см. рисунок 4.2).



**Рисунок 4.2.** Примитивная ячейка  $\text{FeBO}_3$

Координаты иона в ромбоэдрической СК определяются

$$x_r = ai, \quad y_r = aj, \quad z_r = ak \quad (4.14)$$

где  $x_r, y_r, z_r$  – координаты иона в ромбоэдрической СК;  $i, j, k$  – натуральные числа, используемые в программе как счетчики при создании массива.

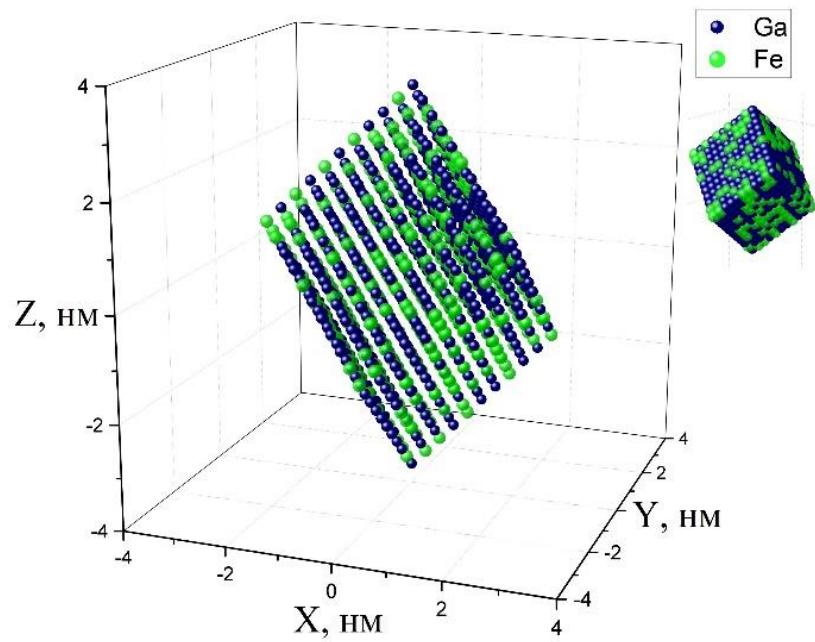
Связь ромбоэдрической и ПСК:

$$\begin{aligned} x &= (z_r - x_r) \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{2}} \\ y &= (x_r - 2y_r + z_r) \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{6}} \\ z &= (x_r + y_r + z_r) \sqrt{\frac{1 + 2\cos \alpha}{3}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

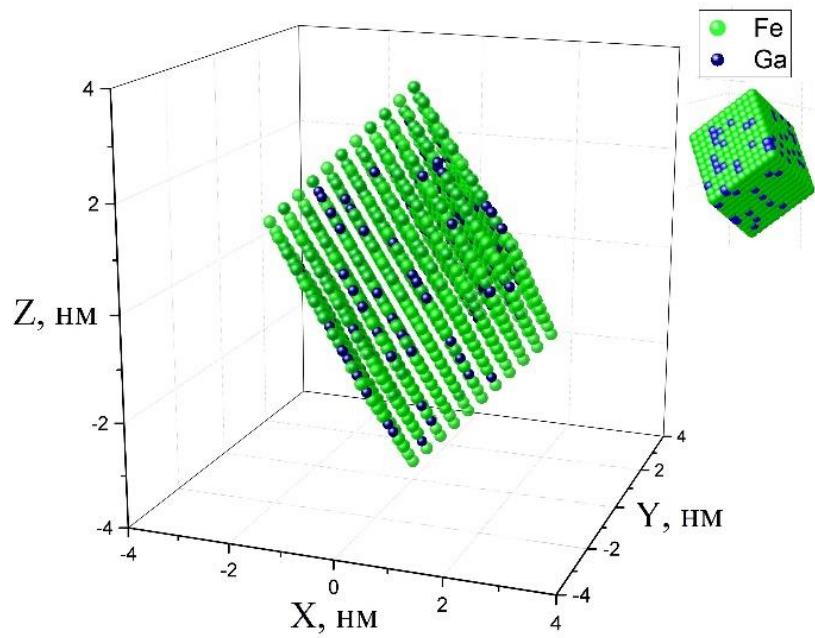
где  $x, y, z$  – координаты иона в ПСК.

На рисунке 4.3 визуализированы фрагменты ( $10 \times 10 \times 10$ ) металлической

матрицы монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при различной степени диамагнитного разбавления.



(a)



(б)

**Рисунок 4.3.** Диамагнитное разбавление в  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  (а) –  $x = 0,35$ ;  
 (б) –  $x = 0,85$

Суммирование  $A(N) = \sum_i^N Z_i$  производится только для элемента массива,

равного единице. Аналогично работают счетчики  $Z_i$  и  $N$ , отвечающие за количество магнитных соседей  $i$ -го иона и за общее число магнитных ионов в решетке, соответственно. Если у  $i$ -го иона нет ближайших соседних магнитных ионов ( $Z_i=0$ ), то он считается изолированным и также исключается из суммирования.

Один из модулей программы позволяет определить для каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$ , сколько ближайших соседей являются магнитными ( $Z$ ). В таблице 4.1 представлены рассчитанные вероятности того, что выбранный ион имеет от 0 до 6 магнитных соседей, а также среднее число магнитных соседей  $\bar{Z}$ . Эти значения хорошо совпадают с результатами [118], полученными при использовании закона биноминального распределения.

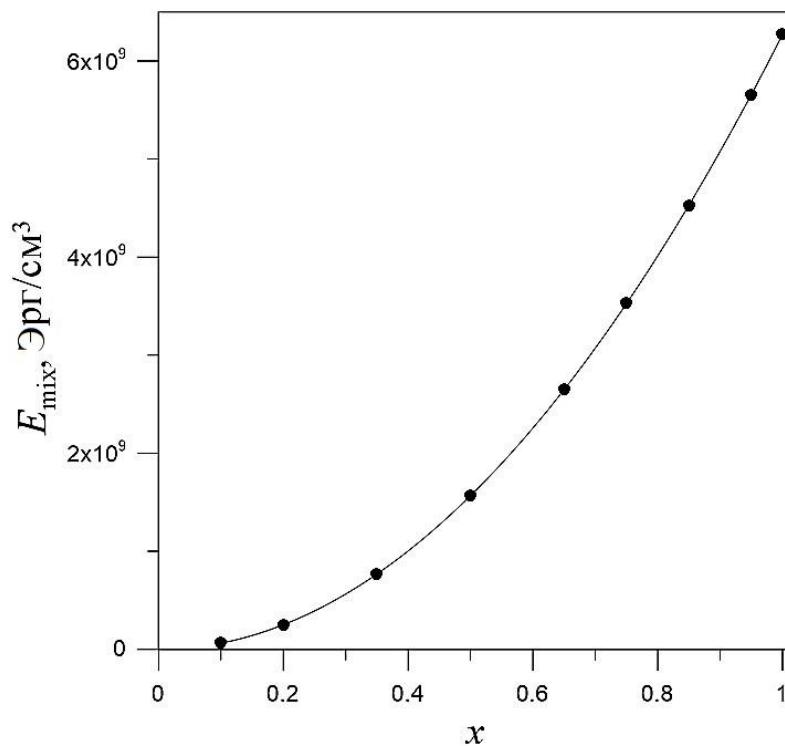
**Таблица 4.1.** Вероятности распределения ближайших магнитных соседей  $\text{Fe}^{3+}$

Z	x							
	0,1	0,2	0,35	0,5	0,65	0,75	0,85	1
6	0	0	0,001	0,016	0,075	0,178	0,377	1
5	0	0,002	0,021	0,094	0,244	0,356	0,399	0
4	0,001	0,015	0,095	0,234	0,328	0,297	0,176	0
3	0,015	0,082	0,236	0,312	0,235	0,132	0,042	0
2	0,098	0,246	0,328	0,234	0,095	0,033	0,006	0
1	0,355	0,393	0,244	0,094	0,021	0,004	0	0
0	0,531	0,262	0,075	0,016	0,002	0	0	0
$\bar{Z}$	0,6	1,2	2,1	3,0	3,9	4,5	5,1	6

Результаты компьютерного расчета по формуле (4.13) представлены в таблице 4.2, полученная зависимость  $E_{\text{mix}}(x)$  показана на рисунке 4.4.

**Таблица 4.2.** Результаты работы программы, расчет по формуле (4.13)

x	0,1	0,2	0,35	0,5	0,65	0,75	0,85	0,95	1
$E_{\text{mix}} \cdot 10^9 \text{ Эрг/см}^3$	0,06	0,25	0,77	1,59	2,65	3,53	4,53	5,66	6,27



**Рисунок 4.4.** График зависимости  $E_{\text{mix}}(x)$

Из рисунка 4.4 видно, что константа  $E_{\text{mix}}$  убывает при уменьшении содержания магнитных ионов  $x$  в железо-галлиевых боратах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ .

### 4.3 Взаимодействие Дзялошинского в диамагнитно-разбавленных монокристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$

Описанная выше методика расчета концентрационной зависимости константы обменного взаимодействия была применена для расчета константы Дзялошинского. Плотность энергии взаимодействия Дзялошинского для магнитных ионов железа в  $\text{FeBO}_3$  имеет вид:

$$\mathcal{E}_D = -\frac{1}{2} \frac{N}{V} Z d_{\text{ex}} [\boldsymbol{\mu}_1 \times \boldsymbol{\mu}_2]_z \quad (4.16)$$

где  $d_{\text{ex}}$  – константа Дзялошинского для пары ближайших ионов железа с магнитными моментами  $\boldsymbol{\mu}_1$  и  $\boldsymbol{\mu}_2$ ,  $[\boldsymbol{\mu}_1 \times \boldsymbol{\mu}_2]_z$  – проекция соответствующего векторного произведения на ось  $C_3$  кристалла.

Выражая магнитные моменты  $\mu_1$  и  $\mu_2$  через подрешеточные намагниченности  $M_1$  и  $M_2$  и учитывая, что каждый ион железа имеет Z=6 магнитных соседей, получим:

$$\mathcal{E}_D = -12 \frac{d_{ex}}{n} [\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2]_z \quad (4.17)$$

Перепишем выражение (4.17), учитывая (4.5):

$$\mathcal{E}_D = -12 \frac{d_{ex}}{n} M_0^2 [(\mathbf{m} + \mathbf{l}) \times (\mathbf{m} - \mathbf{l})]_z = -24 \frac{d_{ex}}{n} M_0^2 [\mathbf{l} \times \mathbf{m}]_z = D [\mathbf{l} \times \mathbf{m}]_z \quad (4.18)$$

где множитель перед проекцией векторного произведения есть ничто иное, как константа Дзялошинского для FeBO<sub>3</sub>,  $D = 1,03 \cdot 10^8$  Эрг/см<sup>3</sup> [14]:

$$D = -24 \frac{d_{ex}}{n} M_0^2 \quad (4.19)$$

В результате можно вычислить константу антисимметричного обмена для пары ближайших ионов железа:

$$d_{ex} = -\frac{1}{24} \frac{n}{M_0^2} D \quad (4.20)$$

Рассуждая аналогично запишем плотность энергии взаимодействия Дзялошинского для магнитных ионов железа в диамагнитно-разбавленных железо-галлиевых боратах Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>:

$$\mathcal{E}_D^{\text{mix}} = -\frac{1}{2V} \sum_i^N Z_i d_{ex} [\mu_1 \times \mu_2]_z \quad (4.21)$$

где проекция векторного произведения, выраженная через вектора  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$ , имеет вид:

$$[\mu_1 \times \mu_2]_z = 8 \frac{M_{\text{mix}}^2}{n_{\text{mix}}^2} [\mathbf{l} \times \mathbf{m}]_z \quad (4.22)$$

Перепишем (4.21) с учетом (4.22):

$$\mathcal{E}_D^{\text{mix}} = -4 \frac{d_{ex} M_{\text{mix}}^2}{V n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i [\mathbf{l} \times \mathbf{m}]_z = D_{\text{mix}} [\mathbf{l} \times \mathbf{m}]_z \quad (4.23)$$

Полагая, что  $d_{ex}$  не зависит от степени разбавления  $x$ , можем вычислить

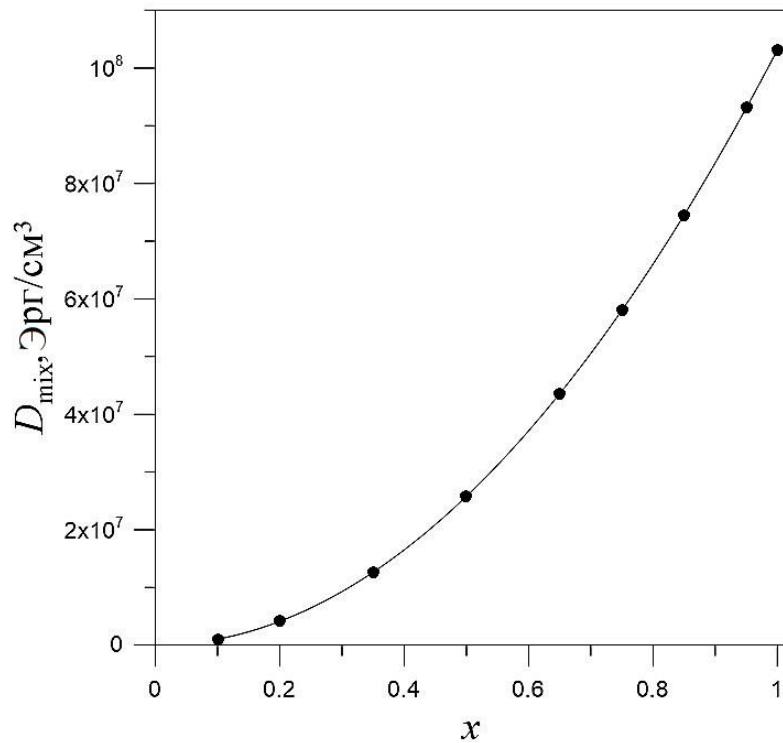
константу антисимметричного обмена для диамагнитно разбавленных боратов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Перепишем (4.23) с учетом (4.20):

$$D_{\text{mix}} = -4 \frac{d_{\text{ex}}}{V} \frac{M^2}{n_{\text{mix}}^2} \sum_i^N Z_i \quad (4.24)$$

С помощью разработанной программы, был произведен расчет по формуле (4.24), результаты которого приведены в таблице 4.3, полученная зависимость  $D_{\text{mix}}(x)$  представлена на рисунке 4.5.

**Таблица 4.3.** Результаты работы программы, расчет по формуле (4.24)

$x$	0,1	0,2	0,35	0,5	0,65	0,75	0,85	0,95	1
$D_{\text{mix}} \cdot 10^7 \text{ Эрг/см}^3$	0,10	0,41	1,26	2,58	4,36	5,80	7,45	9,31	10,31



**Рисунок 4.5.** График зависимости  $D_{\text{mix}}(x)$

Из рисунка 4.5 видно, что константа  $D_{\text{mix}}$  уменьшается при снижении концентрации магнитных ионов железа в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ . Подобный характер зависимостей обеих констант  $E_{\text{mix}}(x)$  и  $D_{\text{mix}}(x)$  можно объяснить, если принять во внимание, что среднее число ближайших соседей

вычисляется так:  $\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_i^N Z_i = 6x$ , а концентрация магнитных ионов  $n_{\text{mix}} = nx$ .

Тогда в выражениях (4.13) и (4.24) появляется квадратичная зависимость от  $x$ .

#### 4.4 Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными

АФМР-исследования монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  [104] свидетельствуют об уменьшении поля Дзялошинского,  $H_D$ , при снижении концентрации магнитных ионов  $x$ . При этом величина  $H_D$  в интервале низких температур ( $T < 77$  К) меняется слабо (см. рисунок 3.9 и рисунок 7 в [104]), эти значения отмечены черными крестиками на рисунке 4.6, через которые условно проведена прямая. На рисунке 4.6 также приведена зависимость эффективного поля  $H_D$ , вычисленная с использованием значений  $D_{\text{mix}}(x)$  (см. рисунок 4.5) и  $M_{\text{mix}}(x)$ , полученных в результате численного моделирования при учете всех пар магнитных ионов, по формуле (преобразование произведено с учетом (1.1) и (4.24)):

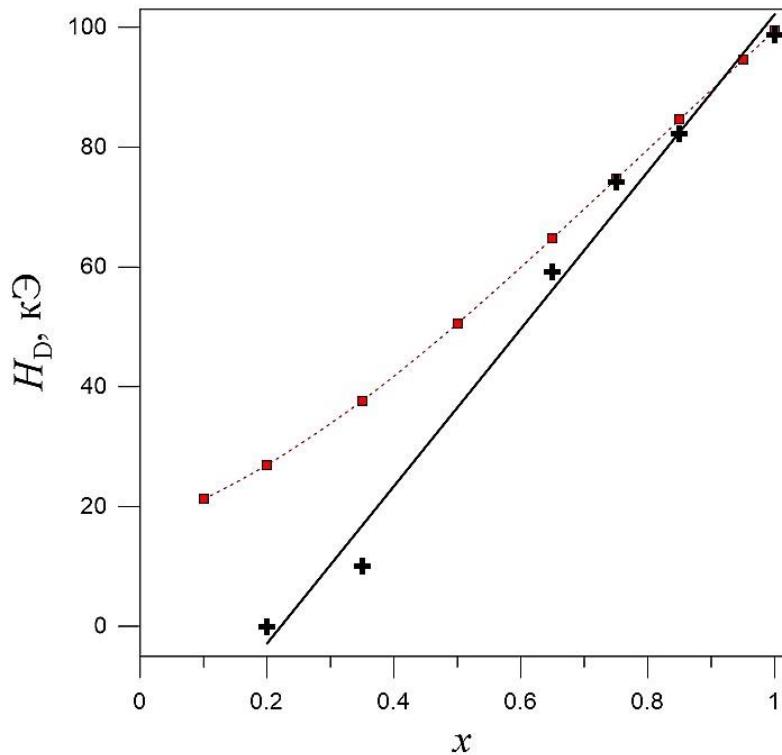
$$H_D = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{mix}}}{M_{\text{mix}}} = -d_{\text{ex}} \mu \frac{\sum_i^N Z_i}{N} \quad (4.25)$$

Видно, что полученная зависимость существенно отличается от эксперимента.

Т.к. результаты АФМР-экспериментов [104] показали, что в монокристаллах  $\text{Fe}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{BO}_3$  отсутствует антиферромагнитный порядок во всем диапазоне температур, то изолированные структуры, образованные ионами железа в таких кристаллах, по-видимому, не будут давать вклад в поле Дзялошинского и в кристаллах с другим содержанием железа  $x$ .

Чтобы исключить подобные структуры из расчета, был разработан алгоритм, выявляющий изолированные, окруженные со всех сторон атомами

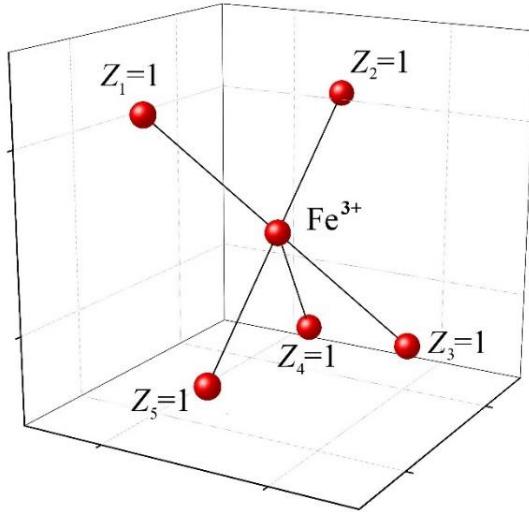
галлия, нано-размерные скопления ионов железа, которые можно назвать кластерами.



**Рисунок 4.6.** Зависимость  $H_D(x)$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ : экспериментальные данные (черные крестики) и численное моделирование с учетом всех пар ионов (красные квадраты)

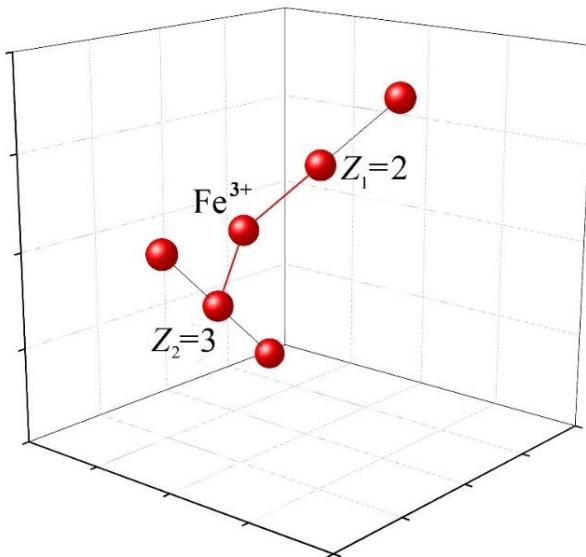
В первую очередь определялись ближайшие магнитные «соседи» рассматриваемого  $i$ -того иона  $\text{Fe}^{3+}$ , первая координационная сфера. Затем устанавливалось число ближайших магнитных ионов для каждого из соседей,  $Z_i$  ( $i=1,2,\dots,6$ ).

- Если  $Z_i=1$  (т.е. у соседа есть только один магнитный сосед и это рассматриваемый ион  $\text{Fe}^{3+}$ ) – это обрыв связи (см. рисунок 4.7). Таким образом, удалось идентифицировать объекты, размеры которых два параметра решетки, т.е. меньше 1 нм. Это объекты I типа.



**Рисунок 4.7.** Пример объекта I типа

- Если  $Z_i > 1$ , то исследовались ближайшие магнитные соседи ионов, принадлежащих первой координационной сфере рассматриваемого иона  $\text{Fe}^{3+}$  (см. рисунок 4.8). При обнаружении обрыва связи у всех таких ионов, объект считался изолированным. Размеры объектов II типа до четырех параметров решетки, т.е. меньше 1,5 нм.



**Рисунок 4.8.** Пример объекта II типа

В результате применения вышеописанного алгоритма для монокристаллов  $\text{Fe}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{BO}_3$  удалось определить следующие виды кластеров:

- 26,21 % – изолированные одиночные ионы;
- 24,67 % – объекты I типа;
- 17,33 % – объекты II типа.

При высоких концентрациях железа ( $x > 0,5$ ) выделение изолированных кластеров таких размеров становится невозможным, так как увеличении концентрации магнитных ионов  $x$ , вероятность обнаружить изолированный ион  $\text{Fe}^{3+}$ , а тем более изолированную группу ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , снижается и при больших концентрациях железа стремится к нулю.

При расчете концентрационных зависимостей констант  $E_{\text{mix}}$  и  $D_{\text{mix}}$  согласно выражениям (4.13) и (4.24), соответственно, производилось поэтапное исключение из суммирования всех идентифицированных кластеров (см. рисунок 4.9). Уменьшение величины  $D_{\text{mix}}$  наблюдалось в диапазоне концентраций  $x < 0,5$ . В таблице 4.4 приведено относительное уменьшение

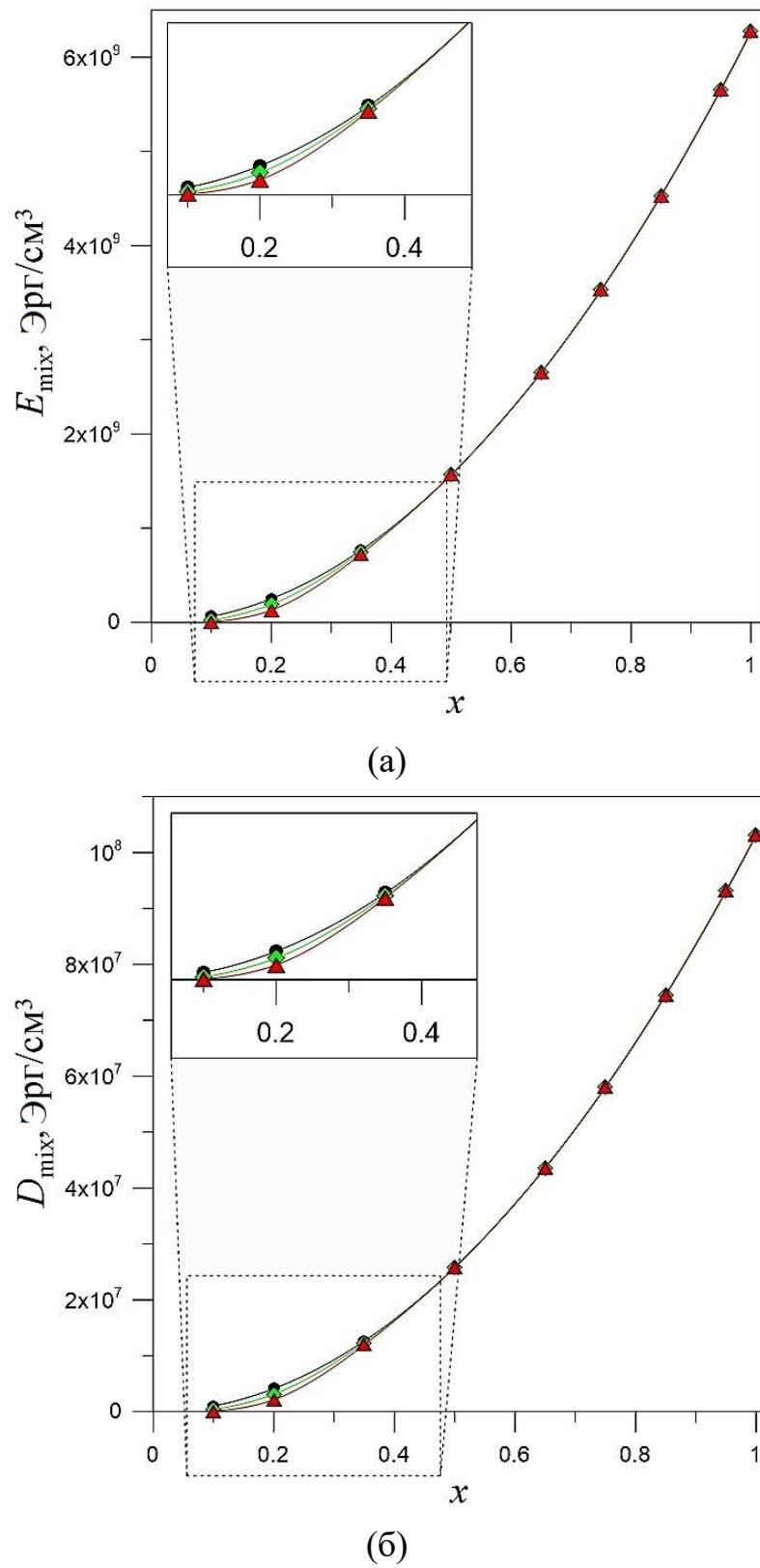
$$\text{константы Дзялошинского } \mathcal{E}_{D_{\text{mix}}} = \frac{D_{\text{mix}}^{\text{all pairs}} - D_{\text{mix}}}{D_{\text{mix}}^{\text{all pairs}}} \cdot 100\%, \text{ где } D_{\text{mix}}^{\text{all pairs}} \text{ и } D_{\text{mix}} -$$

соответствующие константы с учетом всех пар магнитных ионов и без учета различных кластеров.

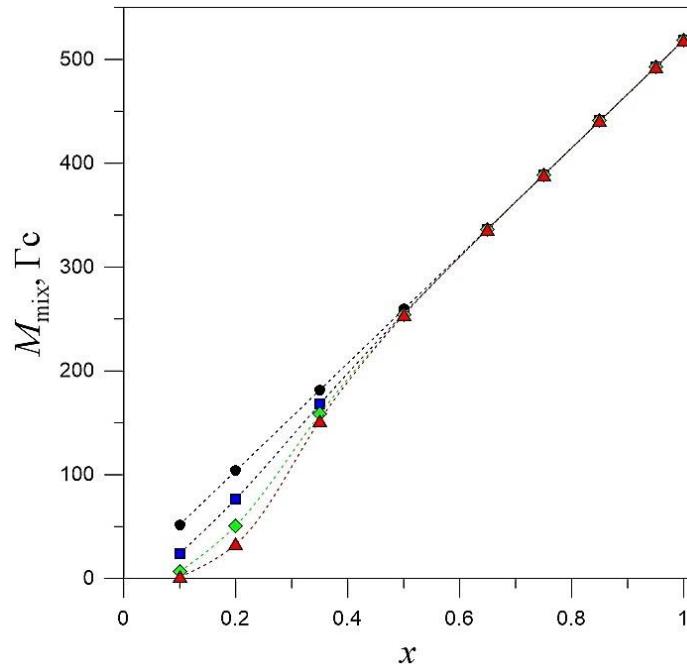
**Таблица 4.4.** Относительное уменьшение константы Дзялошинского  $\mathcal{E}_{D_{\text{mix}}}$  при исключении кластеров разных размеров

	$x$	0,1	0,2	0,35	0,5
$\mathcal{E}_{D_{\text{mix}}}$	Исключены объекты I типа	64,03	24,17	2,94	0,17
	Исключены объекты II типа	91,08	48,28	5,59	0,22

Аналогичным образом были рассчитаны концентрационные зависимости подрешеточной намагниченности (см. рисунок 4.10). При учете всех магнитных ионов зависимость  $M_{\text{mix}}(x)$  линейна во всем диапазоне концентраций. При исключении из рассмотрения кластеров различных размеров характер зависимости при  $x < 0,5$  меняется.



**Рисунок 4.9.** Теоретический расчет концентрационных зависимостей констант (а) –  $E_{\text{mix}}$  и (б) –  $D_{\text{mix}}$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с учетом всех пар ионов (черные кружки), без учета объектов I типа (зеленые ромбы); без учета объектов I и II типа (красные треугольники)



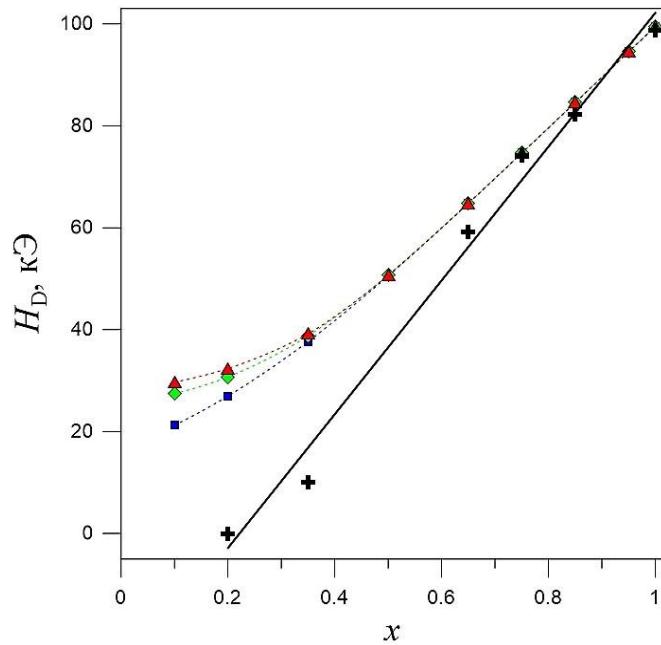
**Рисунок 4.10.** Концентрационные зависимости  $M_{\text{mix}}(x)$  при учете всех магнитных ионов (черные кружки) и при исключении: изолированных ионов (синие квадраты); изолированных ионов и объектов I типа (зеленые ромбы); изолированных ионов, объектов I и II типа (красные треугольники)

Результаты численного моделирования для  $D_{\text{mix}}(x)$  и  $M_{\text{mix}}(x)$  были использованы для вычисления эффективного поля Дзялошинского согласно выражению (4.25) (см. рисунок 4.11). Видно, что исключение из рассмотрения кластеров различного размера не приближает расчетные значения  $H_D$ , к экспериментальным. Видимо, это связано с тем, что исключение кластеров не

оказывает сильного влияния на среднее число соседей  $\bar{Z} = \frac{\sum_i Z_i}{N}$ , которое

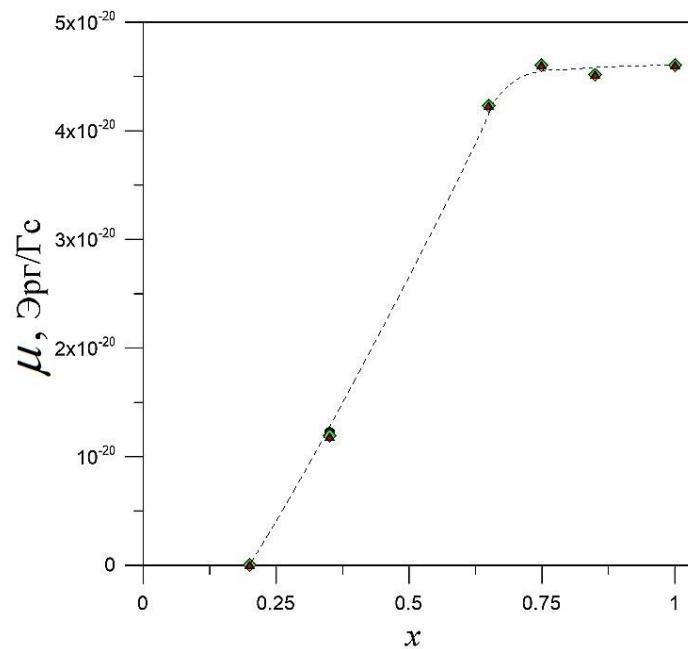
определяет значение поля  $H_D$ , см. (4.25). Следует предположить, что уменьшение  $H_D$ , наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , реализуется не за счет «выключения» из взаимодействия изолированных кластеров, а за счет уменьшения среднего магнитного момента иона железа  $\mu$ :

$$\mu = -\frac{H_D}{d_{\text{ex}}} \frac{N}{\sum_i Z_i} \quad (4.26)$$



**Рисунок 4.11.** Зависимость  $H_D(x)$  для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  (черные крестики – экспериментальные данные, при численном моделировании исключены: изолированные ионы (синие квадраты); изолированные ионы и объекты I типа (зеленые ромбы); изолированные ионы, объекты I и II типа (красные треугольники))

Зависимость  $\mu(x)$ , вычисленная согласно (4.25) с использованием экспериментально полученных значений  $H_D$  (см. рисунок 4.6 и рисунок 7 в [104]), представлена на рисунке 4.12.



**Рисунок 4.12.** Концентрационная зависимость  $\mu(x)$

Видно, что при высоких концентрациях железа значения  $\mu$  близки к расчетным:  $\mu = g\mu_B S = 4,637 \cdot 10^{-20}$  [Эрг/Гс], где  $g = 2$  –  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $S = \frac{5}{2}$  – спин иона  $\text{Fe}^{3+}$ , а при снижении  $x$  значение  $\mu$  уменьшается. Это, видимо, связано с переходом  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  в парамагнитное состояние при уменьшении  $x$  и ненулевой температуре.

## Основные результаты главы 4

Исходя из предположения, что константы обменного взаимодействия,  $a_{\text{ex}}$ , и взаимодействия Дзялошинского,  $d_{\text{ex}}$ , для пары ближайших магнитных ионов не зависят от степени диамагнитного разбавления, получены концентрационные зависимости  $E_{\text{mix}}(x)$  и  $D_{\text{mix}}(x)$  для диамагнитно разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  при  $T = 0$  К. Показано, что обе константы  $E_{\text{mix}}$  и  $D_{\text{mix}}$  убывают при увеличении степени диамагнитного разбавления.

Проведено компьютерное моделирование и визуализация металлической решетки монокристаллических структур на основе бората железа. При реализации случайного замещения магнитных ионов диамагнитными применен метод Монте-Карло.

Разработан алгоритм, позволяющий идентифицировать в  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  изолированные, окруженные со всех сторон атомами галлия, нано-размерные скопления ионов железа – кластеры.

Установлено, что для удовлетворительного совпадения расчетных значений поля Дзялошинского с экспериментальными для монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  недостаточно исключить из рассмотрения немагнитные кластеры. Показано, что уменьшение  $H_D$  при диамагнитном разбавлении монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , реализуется, в том числе, за счет уменьшения среднего магнитного момента иона железа  $\mu$ , что связано с переходом

$\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  в парамагнитное состояние. Получена концентрационная зависимость  $\mu(x)$ .

Результаты главы 4 опубликованы в работах [119-122].

## Заключение

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы:

- Разработаны технологические режимы синтеза и получены монокристаллические структуры  $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $\text{Me}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}$ ); проведены комплексные структурные исследования полученных образцов.
- Разработаны способы многократного использования раствора-расплава при синтезе  $\text{FeBO}_3$ , реализующие восстановление исходного соотношения кристаллообразующих компонент при помощи досыпки недостающего оксида железа или невостребованных монокристаллов.
- Разработаны технологические режимы синтеза методом жидкофазной эпитаксии тонкой пленки  $\text{FeBO}_3$  на подложке  $\text{GaBO}_3$ , впервые получены магнитные пленки бората железа; проведены комплексные структурные исследования полученных образцов.
- Определены технологические режимы для получения серии кристаллов  $\text{GaBO}_3$ , допированных ионами никеля. Показано, что при превышении пороговой концентрации ионов никеля структура  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$  с  $\text{Ni}^{3+}$  трансформируется в структуру  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  с  $\text{Ni}^{2+}$ .
- Методом АФМР определены значения температуры Нееля,  $T_N$ , поля Дзялошинского,  $H_D$ , и изотропной энергетической щели,  $H_\Delta^2$  для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с содержанием железа  $x=1; 0,84; 0,75$  и  $0,65$  в интервале температур  $4-300$  К. Величины  $T_N$  и  $H_D$  существенно уменьшаются с уменьшением  $x$ .
- Определены значения гексагональной составляющей анизотропной энергетической щели,  $36H_E H_{\text{hex}}$ , при  $77$  К для диамагнитно-разбавленных боратов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  ( $x=1; 0,85; 0,75$ ). Величина  $36H_E H_{\text{hex}}$  существенно уменьшается с уменьшением  $x$ .
- Методом АФМР определены значения  $T_N$ ,  $H_D$  и  $H_\Delta^2$  для пленки  $\text{FeBO}_3$  на

диамагнитной подложке  $\text{GaBO}_3$ . Установлено, что  $T_N$  и  $H_D$  пленки совпадают со значениями для монокристалла  $\text{FeBO}_3$ , а величина  $H_\Delta^2$  значительно больше, что обусловлено механическими напряжениями в пленке  $\text{FeBO}_3$ , вызванными несоответствием кристаллических параметров  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$ .

- Методом численного моделирования получены концентрационные зависимости констант  $E_{\text{mix}}$  и  $D_{\text{mix}}$  для диамагнитно-разбавленных монокристаллов  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  с учетом всех пар ионов. Установлено, что обе константы уменьшаются при увеличении степени диамагнитного разбавления.
- Разработан алгоритм, выявляющий изолированные кластеры малых размеров и позволяющий исключить их вклад при расчете  $E_{\text{mix}}$ ,  $D_{\text{mix}}$  и  $H_D$ . Установлено, что для удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных значений  $H_D$  недостаточно исключить из рассмотрения немагнитные кластеры. Показано, что уменьшение  $H_D$ , наблюдаемое при снижении концентрации магнитных ионов в  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ , реализуется, в том числе, за счет уменьшения среднего магнитного момента иона железа  $\mu$  при переходе  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  в парамагнитное состояние. В результате получена концентрационная зависимость  $\mu(x)$ .

**Список сокращений и условных обозначений**

АФМР	Антиферромагнитный резонанс
ЖФЭ	Жидкофазная эпитаксия
ЗТ	Закрытый тигель
КМР	Кластерный магнитный резонанс
ЭДС	Энергодисперсионная спектроскопия
ОТ	Открытый тигель
ПСК	Прямоугольная система координат
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
СК	Система координат
ЧПЗ	Частотно-полевая зависимость
ЭМР	Электронный магнитный резонанс
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

### Список источников

- [1] Diehl, R. Growth and properties of iron borate,  $\text{FeBO}_3$  / R. Diehl, W. Jantz, B. Nolang and W. Wetling // Current Topics in Materials Science / ed.E.Kaldis. – New-York, Elsevier, 1984. – Vol. 11. – p. 241-387.
- [2] Bernal, I. New transition metal borates with the calcite structure / I. Bernal, C. Struck and J. White // Acta Crystallogr. –1963. – Vol. 16. – p.849–850.
- [3] Diehl, R. Crystal structure refinement of ferric borate,  $\text{FeBO}_3$  / R. Diehl // Solid State Communications. – 1975. – Vol. 17. – № 6. – p.743.
- [4] Afanasiev, D. Laser excitation of lattice-driven anharmonic magnetization dynamics in dielectric  $\text{FeBO}_3$  / D. Afanasiev, I. Razdolski, K. Skibinsky [et. all] // Physical Review Letters. – 2014. – Vol. 112. – № 14. – p. 147403.
- [5] Ribeiro, R. Electronic structure and magnetism of new ilmenite compounds for spintronic devices:  $\text{FeBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) / R. Ribeiro, A. J. Camilo and S. De Lazaro // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –2015. – Vol. 394. – p. 463-469.
- [6] Kim, J. Charge transfer and Mott-Hubbard excitations in  $\text{FeBO}_3$ : An Fe K-edge resonant inelastic x-ray scattering study / J. Kim, Y. Shvyd'Ko and S. Ovchinnikov // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – Vol. 83. – № 23. – p. 235109.
- [7] Das, S. A new mesoporous  $\text{FeBO}_3$  material having dominant surface magnetism / S. Das, M. Nandi, S. Giri and A. Bhaumik // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 117. – № 1-2. – p. 362-367.
- [8] Kalashnikova, A.A. Impulsive excitation of coherent magnons and phonons by subpicosecond laser pulses in the weak ferromagnet  $\text{FeBO}_3$  / A. Kalashnikova, A. Kimel, R. Pisarev [et. all] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – Vol.78. – № 10. – p. 104301.

- [9] Овчинников, С. Анизотропные взаимодействия в магнитных кристаллах с ионами в S-состоянии. Наноструктуры / С. Овчинников и В. Руденко // Успехи физических наук. – 2014. – т. 184. – № 12. – С.1299-1318.
- [10] Овчинников, С. Слабый ферромагнетик борат железа  $\text{FeBO}_3$ . Классический объект для магнетизма и современное состояние исследований / С. Овчинников, В. Руденко, Н. Казак [и др.] // ЖЭТФ. – 2020. – т. 158. – № 1(7) . – С.184-197.
- [11] Туров, Е. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов, Москва: АН СССР. – 1963.
- [12] Dmitrienko, V. An X-ray study of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the weak ferromagnet  $\text{FeBO}_3$  / V. Dmitrienko, E. Ovchinnikova, S. Collins [et. all] // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 519. – p. 012003.
- [13] Beutier, G. Band Filling Control of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Weakly Ferromagnetic Insulators / G. Beutier, S. Collins, O. Dimitrova [et. all] // Physical Review Letters. –2017. – Vol. 119. – № 16. – p. 167201.
- [14] Velikov, L. Antiferromagnetic resonance in  $\text{FeBO}_3$  / L. Velikov, A. Prokhorov, E. Rudashevskii and V. Seleznev // Zn.Eksp.Teor.Fiz. – 1974. – Vol. 66. – p.1847-1861.
- [15] Doroshev, V. Basal magnetic anisotropy of a weak ferromagnetic  $\text{FeBO}_3$  crystal / V. Doroshev, I. Krygin, S. Lukin [et. all] // JETP Letters. – 1979. – Vol. 29. – № 5. – p. 286-290.
- [16] Popov, M. Ferromagnetic resonance in a single crystal of iron borate and magnetic field tuning of hybrid oscillations in a composite structure with a dielectric: Experiment and theory / M. Popov, I. Zavislyak, H. Chumak [et. all] // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118. – № 1. – p. 013903.
- [17] Fedorov, Y. M. Light-induced dynamic instability of the domain structure in

- FeBO<sub>3</sub>:Ni / Y. M. Fedorov, A. A. Leksikov and A. E. Aksenov // Pis'ma Zh. Eksp.Fiz. – 1983. – Vol. 37. – № 3. – p.134-136.
- [18] Федоров, Ю. М. Магнитооптические явления в ромбоэдрических антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом / Ю. М. Федоров, А. А. Лексиков и А. Е. Аксенов // Физика твердого тела. – 1984. – т. 26. – №1. – С. 220-226.
- [19] Федоров, Ю. Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в борате железа / Ю. Федоров, А. Лексиков и А. Аксенов // ЖЭТФ. – 1985. – т. 89. – №12. – С. 2099-2112.
- [20] Zvezdin, A. Photoinduced autowave processes in magnetic materials / A. Zvezdin and A. Mukhin // JETP Lett. – 1985. – Vol. 42. – p. 157-160.
- [21] Lyakhimets, S. Photo-induced spin auto-oscillations and autowaves in magnets / S. Lyakhimets, B. Ivanov and A. Zhmudsky // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – №26. – p.5655.
- [22] Smirnov, G. Synchrotron Mössbauer source of <sup>57</sup>Fe radiation / G. Smirnov // Hyperfine Interactions. –2000. – Vol. 125. – № 1-4. – p. 91-112.
- [23] Smirnov, G. V. Multispace quantum interference in a <sup>57</sup>Fe synchrotron Mössbauer source / G. V. Smirnov, A. I. Chumakov, V. B. Potapkin [et. all] // Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics. –2011. – Vol.84. – №5. – p. 053851.
- [24] Smirnova, E. Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> single crystals / E. Smirnova, N. Snegirev, I. Lyubutin [et. all] // Acta Crystallographica B. – 2020. – Vol. 76. – p.1100-1118.
- [25] Adelani, P. Role of magnetic concentration in modulating the magnetic properties of ultra-small FePt nanoparticles / P. Adelani, A. Duke, B. Zhou and J. Rinehart // Inorganica Chimica Acta. – 2017. – Vol. 460. – p. 114-118.
- [26] Rozenberg, E. Disorder-induced phase coexistence in bulk doped manganites and its suppression in nanometer-sized crystals: The case of

- $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  / E. Rozenberg, A. I. Shames, M. Auslender [et. all] // Physical Review B. –2007. – Vol. 76. – p. 214429.
- [27] Platunov, M. S. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$  / M. S. Platunov, N. V. Kazak, Y. V. Knyazev [et. all] // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 475. – p. 239-246.
- [28] Seleznyova, K. Electron paramagnetic resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  in gallium borate: Superposition model analysis / K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov [et. all] // Physica Status Solidi (B) Basic Research. – 2014. – Vol. 251. – №7. – p.1393-1400.
- [29] Seleznyova, K.  $^{11}\text{B}$  MAS NMR study of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$  mixed crystals / K. Seleznyova, N. Sergeev, M. Olszewski [et. all] // Solid State Nuclear Magnetic Resonance . – 2015. –Vol. 70. – p. 38-42.
- [30] Seleznyova, K. Fitting MAS NMR spectra in crystals with local disorder: Czjzek's vs. Maurer's model for  $^{11}\text{B}$  and  $^{71}\text{Ga}$  in polycrystalline gallium borate/ K. Seleznyova, N. Sergeev, M. Olszewski [et. all] // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2017. – Vol. 8586. – p. 12-18.
- [31] Туров, Е. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е. Туров, А. Колчанов, В. Меньшенин, И. Мирсаев и В. Николаев // Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 560 с.
- [32] Mitsay, Y. Gakel'-Turov oscillations in iron borate / Y. Mitsay, K. Skibinsky and M. Strugatsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –2000. – Vol. 219. – №3. – p. 340-348.
- [33] Strugatsky, M. Acoustic resonances in antiferromagnet  $\text{FeBO}_3$  / M. Strugatsky and K. Skibinsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 309. – № 1. – p. 64-70.
- [34] Bombeck, M. Magnetization precession induced by quasitransverse picosecond strain pulses in (311) ferromagnetic  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  / M. Bombeck, J. Jäger, A. Scherbakov [et. all] // Physical Review B - Condensed Matter

- and Materials Physics. – 2013. – Vol. 87. – №6. – p. 060302.
- [35] Зубов, В. Поверхностный магнетизм бората железа / В. Зубов, Г. Кринчик, В. Селезнев [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1988. – т. 94. – № 10. – С. 290-300.
- [36] Zubov, V. Near-surface magnetic structures in iron borate / V. Zubov, G. Krinchik, V. Seleznyov [et. all] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 86. – №1. – p.105-114.
- [37] Maksimova, E. Surface magnetism of real iron borate monocrystals / E. Maksimova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky [et. all] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322. – № 4. – p.477-480.
- [38] Strugatsky, M. New insight in the nature of surface magnetic anisotropy in iron borate / M. Strugatsky, K. Seleznyova, V. Zubov [et. all] // Surface Science. –2018. – Vol. 668. – p. 80-84.
- [39] Yagupov, S. Iron borate films: Synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova [et. all] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 417. – p. 338-343.
- [40] Патент № 2616668 C1 РФ, МПК C30B 9/04, C30B 9/12, C30B 19/02. Способ выращивания монокристаллической пленки FeBO<sub>3</sub> на диамагнитной подложке : № 2015147078 : заявл. 02.11.2015 : опубл. 18.04.2017 / С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева ; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского".
- [41] Strugatsky, M. Nature of magnetocrystalline anisotropy in the basal plane of iron borate / M. Strugatsky, K. Selesnyova, S. Yagupov [et. all] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 442. – p. 417-422.
- [42] Дорошев, В. Экспериментальное и теоретическое изучение температурной зависимости подрешеточной намагниченности слабого ферромагнетика FeBO<sub>3</sub> : Препринт : / В. Дорошев, В. Ключан, Н. Ковтун, А. [и др.] ; Донецкий физико-технический институт АН УССР.

- Донецк : Донецкий физико-технический институт АН УССР, 1985. – 55 с.
- [43] Дзялошинский, И. Термодинамическая теория "слабого" ферромагнетизма антиферромагнетиков / Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 1957. – т. 32. – № 6. – С. 1547-1562.
- [44] Боровик-Романов, А. Лекции по низкотемпературному магнетизму : учебное пособие : / А.Боровик-Романов ; Институт Физических Проблем им. П.Л.Капицы РАН. – Москва : Институт Физических Проблем им. П.Л.Капицы РАН, 2010. – 55 с.
- [45] Bertaut, E. Spin Configurations of Ionic Structures: Theory and Practice / E.Bertaut // Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains, and Micromagnetics / ed. H.S. George T. Rado. – New York and London, Academic Press, 1963. – p.149-209.
- [46] Bertaut, E. Representation analysis of magnetic structures / E.Bertaut // Acta Crystallographica Section A. – 1968. – Vol. 24. – p. 217-231.
- [47] Joubert, J. Stability, infrared spectrum and magnetic properties of  $\text{FeBO}_3$  / J. Joubert, T. Shirk, W. White and R. Roy // Materials Research Bulletin. – 1968. – Vol. 3. – № 8. – p. 671-676.
- [48] Pernet, M. Structure magnetique du metaborate de fee  $\text{FeBO}_3$  / M. Pernet, D. Elmale and T. Toubert // Solid State Communications. – 1970. – Vol.8 . – №20. – p. 1583-1587.
- [49] Петров, М. Ядерный магнитный резонанс и слабый ферромагнетизм в  $\text{FeBO}_3$  / М. Петров, Г. Смоленский, А. Падгурт [и др.] // Физика твердого тела. – 1972. – т. 14. – № 1. – р. 109-113.
- [50] Ландау, Л. и Лифшиц, Е. Статистическая физика, Москва : Наука, 1976.
- [51] Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism// Physical Review. – 1960. – Vol. 120. – №1. – p. 91-98.

- [52] Turov, E. Magnetic resonance in rhombohedral weak ferromagnetics / E. Turov and N. Guseinov // Soviet Physics JETP. – 1960. – Vol.11. – №4. – p. 955-958.
- [53] Урусов, В. Теоретическая кристаллохимия / Москва : МГУ, 1987. – 275 с.
- [54] Goldschmidt, V. Geochemistry //ed. A. Muir. – Oxford : Clarendon Press, 1954. – p. 730.
- [55] Егоров-Тисменко, Ю. Кристаллография и кристаллохимия : учебник, 3-е издание : /под ред. В.С.Урусов. – Москва: "КДУ", 2014. – 588 с.
- [56] Vegas, A. Refinement of aluminium orthoborate Sample: 30–50 degree reflections,  $\text{Al}^{3+}$ , O<sup>-</sup> Note: Calcite structure type / A. Vegas, F. Cano and S. Garciablanco // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 1977. – Vol. 33. – p.3607-3609.
- [57] Keszler, D. Structure of  $\text{ScBO}_3$  / D. Keszler and H. Sun // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. – 1988. – Vol. 44. – p.1505-1057.
- [58] Cox, J. In $\text{BO}_3$  / J. Cox and D. Keszler // Acta Crystallographica Section C Cryst. Struct. Commun. – 1994. – Vol. 50. – p.1857-1859.
- [59] Ding, X. Synthesis of gallium borate nanowires / X. Ding, Z. Huang, X. Huang [et. all] // J. Cryst. Growth. –2004. – Vol. 263. – p.504-509.
- [60] Santamaria-Perez, D. Compressibility systematics of calcite-type borates: An experimental and theoretical structural study on  $\text{ABO}_3$  (A = Al, Sc, Fe, and In) / D. Santamaria-Perez, O. Gomis, J. Sans [et. all] // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – p.4354-4361.
- [61] Dirksen, G. Luminescence spectra of pure and doped  $\text{GaBO}_3$  and  $\text{LiGaO}_2$  / G. Dirksen, A. Hoffman, T. Vandebout [et. all] // J. Mater. Chem. – 1991. – Vol.1. – p.1001-1005.
- [62] Wang, S. Flux Growth and Crystal Structure Refinement of Calcite Type

Borate  $\text{GaBO}_3$  / S. Wang, N. Ye and K. R. Poeppelmeier // Crystals. – 2015, № 5. – p. 252.

- [63] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – №32. – p. 751-767.
- [64] Allred, A. Electronegativity values from thermochemical data // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – Vol.17. – №3-4. – p.215-221.
- [65] Muller, O.  $\text{FeBO}_3$  Solid Solutions: Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties / O. Muller, M. P. O'Horo and J. F. O'Neill // Journal of Solid State Chemistry. –1978. – №23. – p.115-129.
- [66] Камзин, А. Синтез и исследование слабоферромагнитных монокристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  / А. Камзин, Л. Ольховик и Е. Снеткова // Физика твердого тела. – 2003. – т. 45. – № 11. – p. 2025-2027.
- [67] Snegirev, N. Ferro-gallium borate single crystals for nuclear resonance synchrotron experiments / N. Snegirev, Y. Mogilenev , K. Seleznyova [et. all] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – №525. – p.012048.
- [68] Ibarra-Palos, A. Electrochemical Reactions of Iron Borates with Lithium: Electrochemical and in Situ Mossbauer and X-ray Absorption Studies / A. Ibarra-Palos, C. Darie, O. Proux [et. all] // Chemistry of Materials. – 2002. – Vol.14. – p. 1166-117.
- [69] Diehl, R. Vapour growth of bulk  $\text{FeBO}_3$  single crystals / R. Diehl, A. Räuber and F. Friedrich // Journal of Crystal Growth. – 1975. – Vol. 29. – №3. – p.225-233.
- [70] Панкратов, А. Газотранспортный синтез и морфология изометричных монокристаллов бората железа / А. Панкратов, М. Стругацкий и С. Ягупов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского, Сер. Физика. – 2007. – т. 20(59) . – С. 64-73.

- [71] Makram, H. Phase relations in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its application in single crystal growth of FeBO<sub>3</sub> / H. Makram, L. Touron and J. Loriers // Journal of Crystal Growth. – 1972. – Vol. 1314. – № C. – p. 585-587.
- [72] Okuda, T. Single Crystal Growth of Magneto-optical Materials, FeBO<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>, and Ferromagnetic Semiconductor, CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> / T. Okuda, T. Masuda and T. Tsushima // Bull Electrotech Lab Tokyo. – 1978. – Vol. 42. – № 7-8. – p. 623-632.
- [73] Аваева, И. Физико-химические свойства ферритов / И. Аваева, В. Кравченко, Ф. Лисовский, А. Соболев и В. Шаповалов // Москва : МГУ, 1975.
- [74] Le Craw, R. Ferromagnetic resonance in FeBO<sub>3</sub>, a green room-temperature ferromagnet / R. Le Craw, R. Wolfe and J. Nielsen // Applied Physics Letters. – 1969. – Vol. 14. – p. 352-354.
- [75] Авторское свидетельство № 1059029 A1 СССР, МПК C30B 9/12, C30B 29/22. Способ получения монокристаллов FeBO<sub>3</sub> из раствора-расплава : № 3418760 : заявл. 15.02.1982 : опубл. 07.12.1983 / Л. Н. Безматерных, В. Г. Мащенко, В. А. Чихачев, В. С. Близняков ; заявитель Институт физики им.П.В.Киренского.
- [76] Ovchinnikov, S. Flux growth of MBO<sub>3</sub> (M=Fe, Ga, In, Sc, Lu) single crystals / S. Ovchinnikov and V. Rudenko // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Vol.455. – p. 55-59.
- [77] Kotrbová, M. Growth and perfection of flux grown FeBO<sub>3</sub> and <sup>57</sup>FeBO<sub>3</sub> crystals / M. Kotrbová, S. Kadečková, J. Novák [et. all] // Journal of Crystal Growth. – 1985. – Vol. 71. – № 3. – p. 607-614.
- [78] Стругацкий, М. Раствор-расплавный синтез монокристаллов бората железа / М. Стругацкий и С. Ягупов // Ученые записки Таврического национального университета им.В.И.Вернадского, Сер. Физика. – 2006. – т.19(58). – С.76-78.

- [79] Yagupov, S.  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  single crystals: synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova [et. all] // Applied Physics A. – 2015. – №121. – p. 179-185.
- [80] Маслов, В. Синтез муллита из раствора в расплаве / В. Маслов, В. Воронов, Л. Исхакова [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – т.15. – №11. – С.1219-1223.
- [81] Кузьмин, Н. Синтез, спектроскопические и магнитные свойства кристаллов  $\text{TBCR}_3(\text{BO}_3)_4$  / Н. Кузьмин, В. Мальцев, Е. Волкова [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – т. 56. – № 8. – С.873-881.
- [82] Коржнева, К. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$  из раствор-расплава / К. Коржнева, Л. Исаенко, А. Елисеев [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – т. 15. – № 1. – С.11-15.
- [83] Yagupov, S. Structural transformations of gallium borate  $\text{GaBO}_3$  single crystals under nickel doping / S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznev [et. all] // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 546. – p. 125781.
- [84] Могиленец, Ю. Синтез монокристаллов  $\text{GaBO}_3:\text{Ni}$  для исследований методом ЭПР / Ю. Могиленец, М. Стругацкий , С. Ягупов, К. [и др.] // Сборник трудов II Научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых "Дни науки КФУ им.В.И.Вернадского", 24-28 октября 2016. – С. 116-118.
- [85] Ягупов, С. Монокристаллические структуры на основе бората железа / С. Ягупов, Ю. Могиленец, К. Селезнева [и др.] // Кристаллохимия в пространстве и времени : Научные чтения, посвященные 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. Сборник тезисов конференции, Москва, 29 ноября 2019 г. – Москва: ООО «Издательский дом КДУ», «Добросвет». –

C.108-109.

- [86] Патент № 2740126 С1 РФ, МПК C30B 9/04, C30B 9/12, C30B 29/22. Способ выращивания монокристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  высокого структурного совершенства : № 2020126642 : заявл. 07.08.2020 : опубл. 11.01.2021 / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев [и др.] ; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского".
- [87] Yagupov, S. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova [et. all] // Cryst. Growth Des. – 2018. – Vol.18. – p. 7435-7440.
- [88] Патент № 2771168 С1 РФ, МПК C30B 9/12, C30B 29/10. Способ повторного использования раствора-расплава при синтезе бората железа : № 2021123878 : заявл. 09.08.2021 : опубл. 27.04.2022 / Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов ; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского".
- [89] Патент № 2769681 С1 РФ, МПК C30B 9/12, C30B 29/10. Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе  $^{57}\text{FeBO}_3$  : № 2021123877 : заявл. 09.08.2021 : опубл. 05.04.2022 / С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, Н. И. Снегирев [и др.] ; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", ФГУ "ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН".
- [90] Шаскольская, М. Кристаллография / Москва : Высшая школа, 1976.
- [91] Суху, Р. Магнитные тонкие пленки / под ред. Р.В.Телеснина, Москва : Мир, 1967. – 422 с.
- [92] Горин, С. Дефекты в кристаллах полупроводников : Сборник статей : // Москва : Мир, 1969. – 375 с.
- [93] Патент № 2019584 С1 Российская Федерация, МПК C30B 9/12, C30B 29/22. Способ выращивания монокристаллов бората галлия  $\text{GaBO}_3$  : №

- 4931917/26 : заявл. 29.04.1991 : опубл. 15.09.1994 / Г. А. Петраковский, В. Б. Руденко, Г. Н. Степанов ; заявитель Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН.
- [94] Уфимцев, В. Физико-химические основы жидкокристаллической эпитаксии / В. Уфимцев и Р. Акчурин // Москва : Металлургия, 1983.
  - [95] Снегирёв, Н. Трансформации кристаллических фаз в монокристаллах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  при отжиге / Н. Снегирёв, И. Любутин, А. Куликов [и др.] // Кристаллография. – 2020. – т. 65. – № 4. – С. 608-612.
  - [96] Технология тонких пленок : справочник : / под ред. Л. Майссела, – Москва : Советское радио, 1977.
  - [97] Герасимов, В. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В. Герасимов, Е. Доливо-Добровольская, И. Каменцев [и др.] // под ред. В.А.Франк-Каменецкого, – Ленинград : Недра, 1975.
  - [98] Могиленец, Ю. Раствор-расплавный синтез монокристаллов  $\text{GaBO}_3:\text{Ni}$  / Ю. Могиленец, С. Ягупов, К. Селезнева [и др.] // Труды XVII Международной конференции “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты”, Алушта, 24-28 сентября 2018 г. – С.44-46.
  - [99] Cotton, F. A. Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo и M. Bochmann // Chichester : John Wiley & Sons, 1999.
  - [100] Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан и И. Четяну // Москва: Мир, 1972. – т.2.
  - [101] Greenwald, S. Cation distribution and g factors of certain spinels containing  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Al}^{-}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$ , and  $\text{Fe}^{+++}$  / S.Greenwald, S.Pickart and F.Grannis // The Journal of Chemical Physics. – 1954. – Vol. 22. – №9. – p. 1597-1600.
  - [102] Mogilenev, Y. Synthesis and structural characterization of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$ ) single crystals / Y. Mogilenev, K. Seleznyova, S. Yagupov [et. all]

- // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – p. 012069.
- [103] Mogilenec, Y. Flux growth of  $\text{Fe}_{0.94}\text{Me}_{0.06}\text{BO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Al, Ga, Sc}$ ) single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov [et. all] // ICFM-2021 : International Conference “Functional Materials”, Russia, Crimea, Alushta, 4-8 October, 2021. – p. 65-66.
  - [104] Selezneva, K. Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals / K. Selezneva, M. Strugatsky, S. Yagupov [et. all] // Journal of Applied Physics. – 2019. – № 125. – p. 223905.
  - [105] Drovosekov, A. Magnetic anisotropy of polycrystalline high-temperature ferromagnetic  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) alloy films / A. Drovosekov, N. M. Kreines, A. O. Savitsky [et. all] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 429. – p. 305-313.
  - [106] Kittel, C. Theory of antiferromagnetic resonance / Phys. Rev. – 1951. – Vol.82. – p. 565.
  - [107] Гуревич, А. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / Москва : Наука, 1973.
  - [108] Turov, E. Magnetic resonance in rhombohedral weak ferromagnetic / E. Turov and N. Guseinov // Soviet Physics JETP. – 1960. – Vol.11. – №4. – p. 955-958.
  - [109] Bertrand, D. Néel temperatures of dilute  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_2$  and mixed  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2$  by susceptibility measurements / D.Bertrand, A.Fert, S.Legrand and J.P.Redou // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1979. – Vol.14. – №12. – p. 1789-1797.
  - [110] Morin, F. J. Magnetic Susceptibility of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  with added titanium / Phys. Rev. –1950. – Vol. 78. – p. 819-820.
  - [111] Borovik-Romanov, A Effect of spontaneous striction on antiferromagnetic resonance in hematite / A. Borovik-Romanov and E. Rudashevskii // Soviet Physics JETP. – 1965. – Vol. 20. – № 6. – p. 1407-1411.

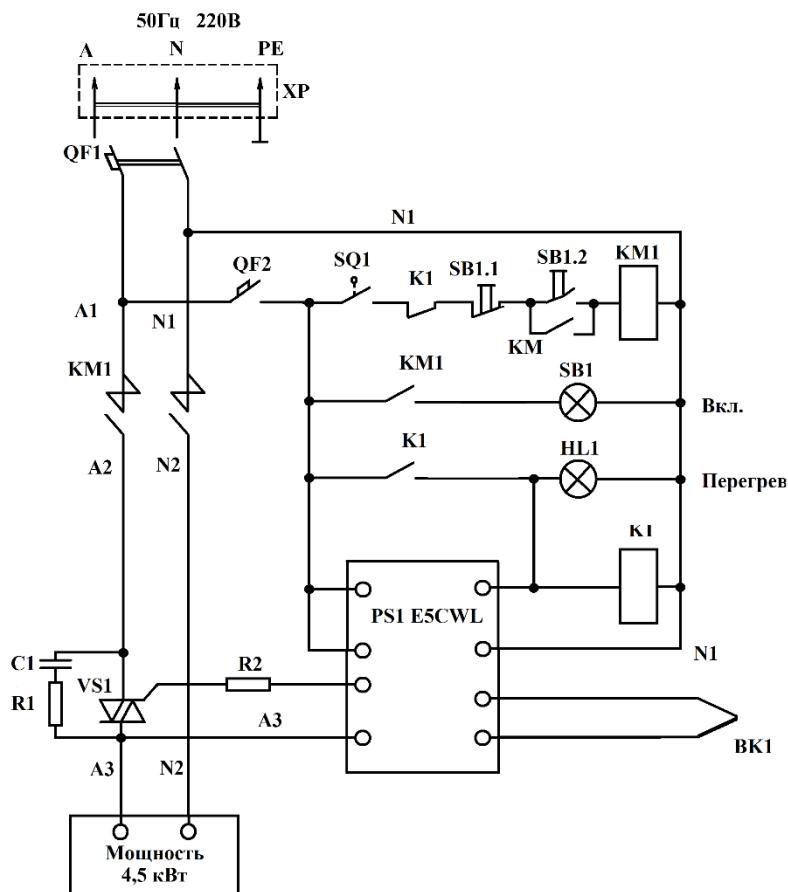
- [112] Mogilenec, Y. Anisotropic energy gap of low-frequency AFMR mode in  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$  single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, M. Strugatsky [et. all] // Journal of Physics: Conference Series. –2019. – Vol. 1400. – p. 044016.
- [113] Могиленец, Ю. Магниторезонансные исследования тонкой epitаксиальной пленки  $\text{FeBO}_3$  / Ю. Могиленец, К. Селезнева, С. Ягупов [и др.] // ВНКСФ-25 : Двадцать пятая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Крым, Севастополь, 19-26 апреля 2019 г. – С.97-98.
- [114] Mogilenec, Y. Magnetic Resonance Studies of  $\text{FeBO}_3$  Thin Films / Y. Mogilenec, S. Yagupov, M. Strugatsky [et. all] // EASTMAG-2019 : VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», Ekaterinburg, Russia, 8-13 September, 2019. – p. 191-192.
- [115] Могиленец, Ю. Синтез и исследование магнитной пленки  $\text{FeBO}_3$  на диамагнитной подложке / Ю. Могиленец, С. Ягупов, К. Селезнева [и др.] // МКЭЭ-2020 : Труды XVIII Международной Конференции «Электротехника, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты», Алушта, 21-25 сентября 2020 г. – С.16-18.
- [116] Eibschütz, M. Sublattice Magnetization of  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals by Mössbauer Effect / M. Eibschütz and M. Lines // Physical Review B. – 1973. – Vol. 7. – № 11. – p. 4907-4915.
- [117] Devroye, L. Non-Uniform Random Variate Generation / New York : Springer-Verlag, 1986.
- [118] Coey J. The mössbauer spectra of substituted systems local molecular field theory / J. Coey and G. Sawatzky // Physica Status Solidi (b). – 1971. – Vol.44. – № 2. – p. 673-680.
- [119] Seleznyova, K. Iron Borate Based Crystals, Trigonal Weak Ferromagnets With Zero Orbital Moment: Synthesis and Modelling of Intracrystalline

Interactions / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, S. Yagupov [et. all] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2022. – Vol. 58. – № 2. – p. 1300604.

- [120] Seleznyova, K. Exchange energy in diamagnetically diluted iron borate-based crystals / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, M. Strugatsky [et. all] // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400. – p. 044023.
- [121] Mogilenec, Y. Dzyaloshinskii-Moriya interaction constant in iron-gallium borate single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov [et. all] // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – p. 012083.
- [122] Seleznyova, K. Modelling of the Intracrystalline Interactions in Trigonal Weak Ferromagnets With Zero Orbital Moment / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, S. Yagupov [et. all] // INTERMAG-2021 : Digest Book IEEE International Magnetics Virtual Conference, 2021. – № JY-19. – p. 1443.

## Приложение

Электропечь шахтная СШОЛ-1.3/12-И1, схема электрическая принципиальная (оригинальная, производитель ООО «ТЕРМИКС»)



BK	Термоэлектрический преобразователь ТПП (S)
PS1	Терморегулятор Omron E5CWL
VS	Тиристор симметричный ТС242-80-6
KM	Пускатель магнитный ПМЛ-2100, 25А, 220В
QF1	Выключатель автоматический ИЭК-2Р ВА47-29, 25А
QF2	Выключатель автоматический ИЭК-1Р ВА47-29, 2А
C1	Конденсатор К75-10-500В 0,1мкФ
R	Резистор МЛТ-2-100 Ом +10%
K	Реле электромагнитное РП-21-003 -220В с розеткой типа 3
SQ	Микровыключатель МИЗА 2А, 220В
SB	Выключатель кнопочный АРВВ-22Н «1-0» неон, 220В, 1з+1р
HL	Лампа сигнальная XDN1-220, цвет красный
XP	Шнур ПВС 3х2,5 с вилкой

## **Благодарности**

Автор выражает искреннюю признательность научным руководителям и наставникам Стругацкому Марку Борисовичу и Селезневой Кире Андреевне.

Отдельную благодарность хочу выразить всем сотрудникам кафедры физики конденсированных сред, физических методов и информационных технологий в медицине физико-технического института ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И.Вернадского» за помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией. От всей души благодарю заведующего лабораторией роста кристаллов Ягупова Сергея Владимировича за наставничество и творческий подход к любой сложной задаче. Спасибо Вам за преданность делу, честный и эффективный труд.

Также хочу поблагодарить своих соавторов за обмен опытом и плодотворное сотрудничество.