

Исследование мультиферроиков $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0\text{--}0.28$) методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии¹⁾

*K. B. Фролов⁺²⁾, E. C. Смирнова⁺, E. B. Сидорова⁺, O. A. Алексеева⁺, I. A. Гудим**

⁺Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, 119333 Москва, Россия

*Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2024 г.

После переработки 1 декабря 2024 г.

Принята к публикации 2 декабря 2024 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеноструктурного анализа исследованы образцы монокристаллов мультиферроиков $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0\text{--}0.28$) в интервале температур $T = 3.8\text{--}298$ К. Обнаружено возрастание сверхтонкого мессбауэровского параметра квадрупольного расщепления при увеличении содержания примеси алюминия x . Для всех исследованных образцов определены мессбауэровские температуры Дебая ионов железа Θ_M , которые хорошо согласуются со значениями температуры Дебая для ионов железа, рассчитанными из рентгенодифракционных измерений. Показано, что по сравнению с беспримесным ферроборатом $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для монокристаллов с примесью Al в магнитоупорядоченном состоянии низкотемпературные мессбауэровские спектры демонстрируют уширение спектральных линий, которое наилучшим образом аппроксимируется в рамках модели многоуровневой спиновой релаксации. Для всех исследованных образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ определены температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода. Обнаружено, что величина T_N нелинейно уменьшается при увеличении концентрации x примеси Al, а тип трехмерного магнитного упорядочения меняется от планарного к изинговскому.

DOI: 10.31857/S0370274X25010216, EDN: GRNKPX

Введение. Редкоземельные ферробораты $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce-Er}$) относятся к мультиферроикам II типа [1–4], в которых сегнетоэлектричество возникает только в магнитоупорядоченном состоянии преимущественно циклоидального и геликоидального типа [5–10]. Кристаллы $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ демонстрируют разнообразие свойств и фазовых переходов в зависимости от ионного радиуса R -элементов [11]. Наличие двух магнитных подсистем, ионов железа и ионов R , привлекает особое внимание и позволяет рассматривать редкоземельные ферробораты как интересные модельные соединения для изучения магнитных взаимодействий и спиновой динамики в мультиферроиках II типа.

Редкоземельные алюминиевые бораты $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ с единственной магнитной подсистемой (R) сочетают в себе люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства и проявляют гигантские магнитоэлектрические

эффекты со значениями индуцированной поляризации выше, чем у боратов железа [12, 13]. А соединение $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с различными легирующими активаторами является нелинейным оптическим материалом, который широко используется в лазерной технике [14].

Предполагается, что замещение атомов железа алюминием в структуре $R\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ может влиять на магнитную структуру и свойства этих кристаллов, поскольку модификация магнитных кристаллов диамагнитными ионами обычно влияет на магнитокристаллическую анизотропию и в результате трансформирует электромагнитные характеристики [15, 16]. Всестороннее исследование серии твердых растворов редкоземельных железо-алюминиевых боратов $R\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ представляет интерес с точки зрения возможных изменений мультиферроидных, оптических и магнитооптических свойств. Одними из первых были синтезированы монокристаллы $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ [17], поскольку в ферроборате $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был обнаружен большой магнитодиэлектрический эффект [18, 19].

В настоящей работе в кристаллах $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ методами рентгеноструктур-

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetletters.ac.ru

²⁾e-mail: green@crys.ras.ru

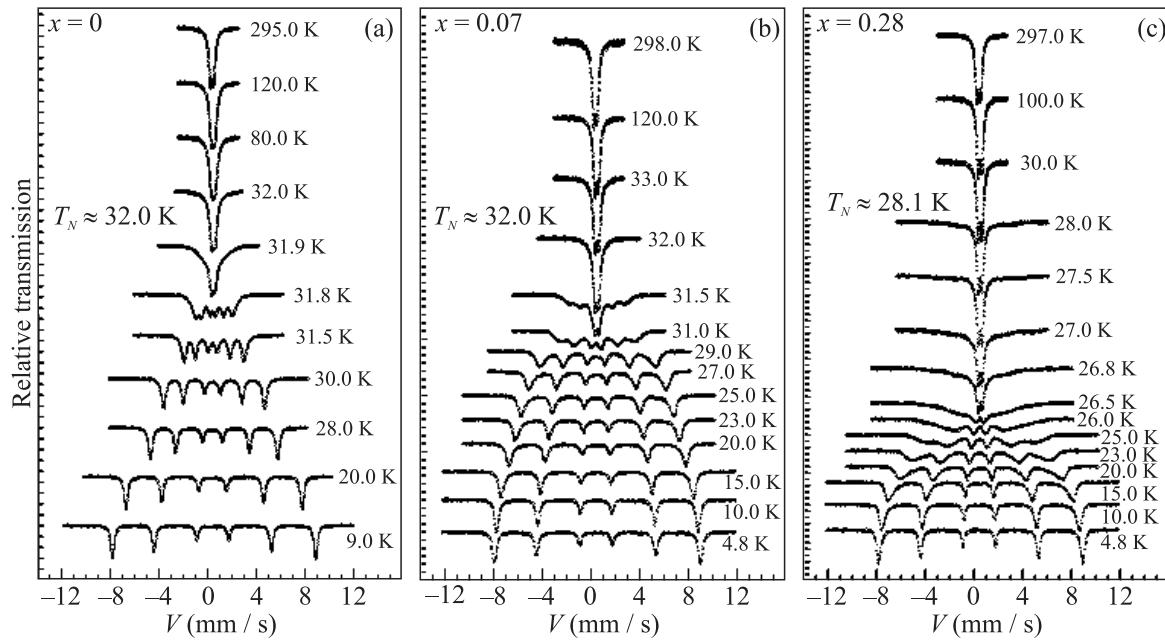


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$: (a) – $x = 0$; (b) – $x = 0.07$ и (c) – $x = 0.28$, измеренные при различных температурах. T_N – температура Нееля магнитного фазового перехода. Мессбауэровские спектры образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.17$ и 0.25) представлены на рис. S1 в дополнительных материалах

ного анализа (PCA) и мессбауэровской спектроскопии (MC) на ядрах ^{57}Fe в интервале температур $T = 3.8\text{--}298\text{ K}$ исследованы структурные особенности, динамика магнитных фазовых переходов, тип и размерность магнитного упорядочения.

Синтез кристаллов и их характеристизация. Высококачественные монокристаллы ферробората самария, с частичным замещением железа алюминием $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.07, 0.17, 0.25, 0.28$) были выращены из раствора-расплава тримолибдата висмута по методике, подробно описанной в [17, 20, 21].

Рентгеноструктурные измерения проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction CCD Xcalibur EOS S2 и лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW с вращающимся анодом ($\text{MoK}\alpha$ -radiation) и детектором Rigaku HyPix-Arc 150, оснащенными криостатами с открытым ламинарным потоком газа Oxford Cryosystems.

Мессбауэровские измерения проводились на порошковых образцах, приготовленных из монокристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$. Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe получены в интервале температур $T = 3.8\text{--}298\text{ K}$ на стандартном спектрометре MC-1104Ем, оснащенным специальным гелиевым криостатом замкнутого цикла [22, 23]. Источник гамма-излучения $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ MK57.BP (АО Цик-

лотрон) находился при комнатной температуре. Значения изомерных сдвигов измерялись относительно эталонного поглотителя Ritverc MRA.1.6 (обогащенная ^{57}Fe фольга $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 3 мкм, при комнатной температуре). Компьютерный анализ мессбауэровских спектров был выполнен с помощью программы Univem-MS (входит в комплект поставки спектрометра MC-1104Ем) и программы SpectrRelax [24, 25]. Измерение и стабилизация температуры осуществлялись с помощью контроллера Lake Shore 335-3060 и калиброванного датчика температуры Lake Shore Cernox CX-1050-CU-HT-1.4L. Точность измерения температуры составляла от $\pm 5\text{ mK}$ (при $T = 4.2\text{ K}$) до $\pm 49\text{ mK}$ (при $T = 300\text{ K}$), точность стабилизации – не более $\pm 50\text{ mK}$.

Результаты и обсуждение. Данные количественного рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа и результаты PCA всех монокристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ подробно описаны в наших предыдущих работах [26, 27]. Показано, что кристаллическая структура всех исследованных монокристаллов принадлежит к тригональной пространственной группе $R\bar{3}2$ в диапазоне температур 25–500 K, а для всех составов с частичным замещением железа алюминием ионы Al располагаются точно в кристаллографической позиции ионов Fe. Обнаружено, что соотношение противоположных рацемических хиральных двойниковых доменов (параметр

Флэка) для кристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ с $x = 0$ и 0.28 составило 1:1, для $x = 0.17$ соотношение оказалось неравным, а кристаллы с $x = 0.07$ и 0.025 являются монодоменными.

Мессбауэровские спектры всех образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитном состоянии, измеренные в интервале температур 33–298 K, представляют собой слегка асимметричный квадрупольный дублет (рис. 1), указывающий на парамагнитное состояние ионов железа. Асимметричность интенсивности линий в дублете обусловлена эффектом текстуры [26].

Все парамагнитные спектры хорошо аппроксимируются одним дублетом со значениями мессбауэровских сверхтонких параметров изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ (см. табл. 1), соответствующими высокоспиновому состоянию ($S = 5/2, 3d^5$) ионов Fe^{3+} в кристаллографических позициях с октаэдрическим кислородным окружением.

На рисунке 2 представлены зависимости квадрупольного расщепления парамагнитного дублета от температуры $\Delta(T)$ для всех исследованных образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$. В МС параметр Δ очень чувствителен к изменению симметрии локального окружения мессбауэровского атома, включающего все координационные сферы вокруг атомов Fe, и значение Δ возрастает при увеличении искажения локальной симметрии. На рисунке 2 хорошо видно, что для одних и тех же температур значение Δ возрастает с увеличением количества замещающего алюминия x . Этот результат согласуется с нашими данными РСА, согласно которым с увеличением x меняется форма кислородного октаэдра вокруг структурной позиции Fe/Al [27].

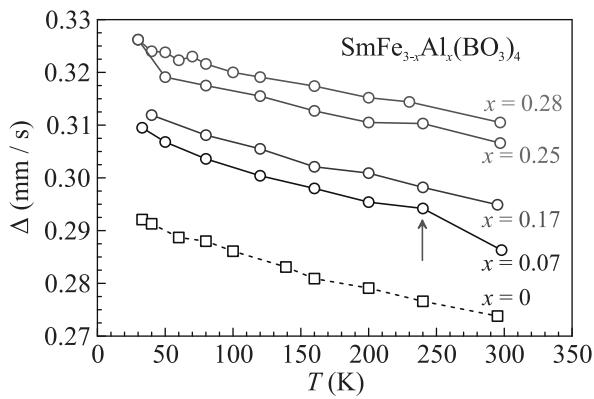


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости сверхтонкого параметра квадрупольного расщепления $\Delta(T)$ парамагнитных мессбауэровских спектров образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$. Стрелкой отмечена особенность при $T = 240$ K для образца с $x = 0.07$.

Для всех исследованных образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ параметр Δ при понижении температуры увеличивается сходным образом. Отметим, что зависимости $\Delta(T)$ практически линейны для образцов с $x = 0$ и 0.28, в которых по данным РСА соотношение противоположных рацемических хиральных двойниковых доменов составляет 1:1, и для образца с $x = 0.17$, в котором это соотношение отличается от равного, однако у монодоменных кристаллов с $x = 0.07$ и 0.25 обнаружены отклонения от линейности для температуры 240 K и температур ниже 50 K при охлаждении до точки магнитного фазового перехода.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости сверхтонкого мессбауэровского параметра изомерного сдвига $\delta(T)$ для четырех образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ с частичным замещением железа. Температурное поведение изомерного сдвига $\delta(T)$ у всех образцов характерно для эффекта Доплера второго порядка, как и у исследованного нами ранее образца $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [26]. Отметим, что для образца с минимальной концентрацией алюминия $x = 0.07$ значение δ при $T = 240$ K лежит заметно выше общей зависимости (рис. 3а), что коррелирует с особенностью на зависимости $\Delta(T)$ для этого образца при той же температуре (рис. 2).

Из зависимостей $\delta(T)$ с использованием стандартной процедуры [28, 29] были рассчитаны мессбауэровские температуры Дебая Θ_M , характеризующие жесткость связей атомов Fe в кристаллической структуре. Вычисленные значения Θ_M согласуются с температурами Дебая TD Fe для атомов Fe (см. табл. 2), полученными из данных РСА [27], и близки по своим значениям.

Мессбауэровские спектры всех образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$, измеренные при температурах ниже $T \approx 33.0$ K, демонстрируют характерное зеемановское расщепление резонансных линий, свидетельствующее о магнитном упорядочении ионов железа (рис. 1). При температурах ниже $T = 10.0$ K мессбауэровские спектры всех образцов хорошо аппроксимируются одним псевдо-Фойгт секстетом. Для образца $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 1а) такая аппроксимация хорошо описывает форму экспериментальных спектров при повышении температуры до точки магнитного фазового перехода $T_N \approx 31.9$ K [26]. Для образцов с замещением $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ картина изменения формы магнитоупорядоченных спектров при нагреве до T_N меняется (рис. 1б–е), демонстрируя при температурах выше $T = 10$ K возрастающее уширение спектральных линий. Наилучшая аппроксимация таких спектров была

Таблица 1. Сверхтонкие параметры образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$, рассчитанные из мессбауэровских спектров, измеренных при температурах выше точки магнитного фазового перехода T_N

$x = 0.07$			$x = 0.17$			$x = 0.25$			$x = 0.28$		
T (К)	δ (мм/с)	Δ (мм/с)	T (К)	δ (мм/с)	Δ (мм/с)	T (К)	δ (мм/с)	Δ (мм/с)	T (К)	δ (мм/с)	Δ (мм/с)
298	0.394(1)	0.286(1)	295	0.401(1)	0.295(1)	297	0.395(1)	0.307(1)	297	0.395(1)	0.311(1)
240	0.445(1)	0.294(1)	240	0.434(1)	0.298(1)	240	0.430(1)	0.310(1)	230	0.438(1)	0.314(1)
200	0.455(1)	0.295(1)	200	0.457(1)	0.301(1)	200	0.453(1)	0.311(1)	200	0.455(1)	0.315(1)
160	0.475(1)	0.298(1)	160	0.474(1)	0.302(1)	160	0.475(1)	0.313(1)	160	0.474(1)	0.317(1)
120	0.492(1)	0.300(1)	120	0.491(1)	0.306(1)	120	0.491(1)	0.316(1)	120	0.489(1)	0.319(1)
80	0.503(1)	0.304(1)	80	0.502(1)	0.308(1)	80	0.502(1)	0.318(1)	80	0.500(1)	0.322(1)
50	0.507(1)	0.307(1)	40	0.507(1)	0.312(1)	50	0.506(1)	0.319(1)	50	0.505(1)	0.324(1)
33	0.508(1)	0.310(1)				30	0.508(1)	0.326(1)	30	0.505(1)	0.326(1)

δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитного дублета.

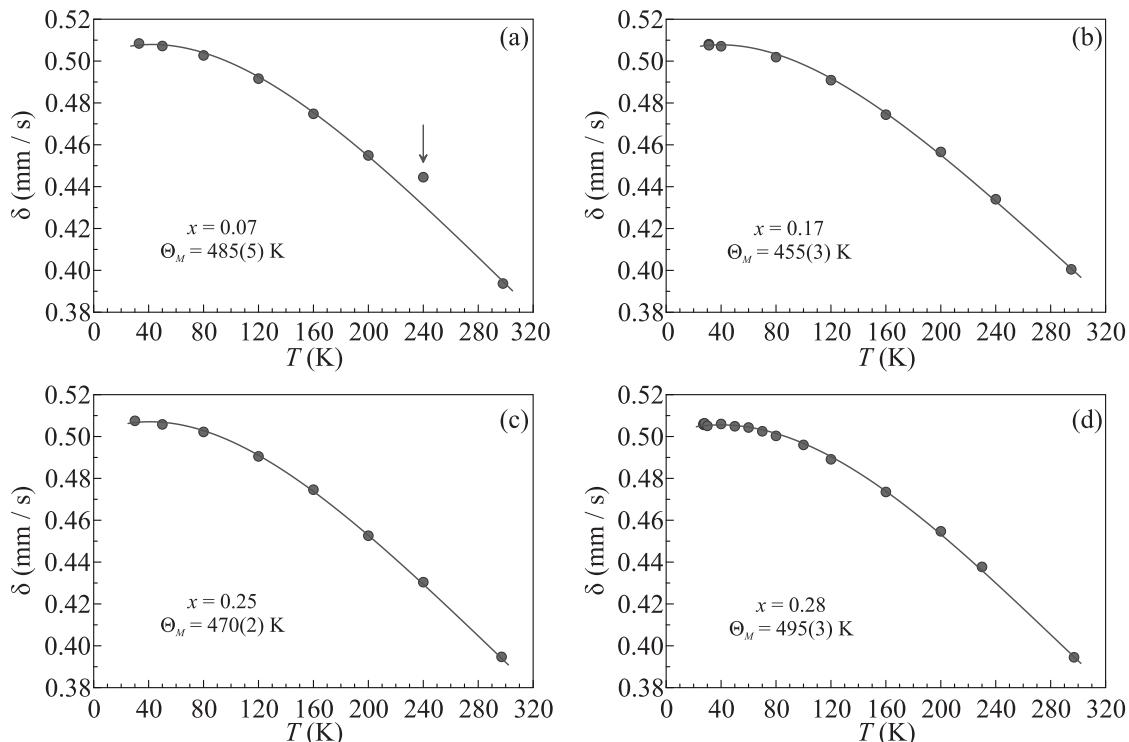


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости сверхтонкого параметра изомерного сдвига $\delta(T)$ для парамагнитных мессбауэровских спектров образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$: (a) – $x = 0.07$; (b) – $x = 0.17$; (c) – $x = 0.25$ и (d) – $x = 0.28$. Θ_M – Мессбауэровская температура Дебая ионов Fe. Сплошная красная линия – расчетная кривая, полученная в приближении эффекта Доплера второго порядка. Стрелкой на рисунке (a) отмечена особенность при $T = 240$ К для образца с $x = 0.07$

получена в рамках модели многоуровневой спиновой релаксации (MCP), используемой для учета влияния спиновых флуктуаций на форму мессбауэровского спектра антиферромагнитоупорядоченной системы [30–33]. Характерные вычисленные значения сверхтонких мессбауэровских параметров изомерного сдвига δ , квадрупольного смещения ε , сверхтонкого поля на ядре B_{hf} для различных температур, представлены в табл. 3. Полный набор значений сверхтонких и модельных параметров, рассчитан-

ных из всех мессбауэровских спектров, измеренных при температурах ниже точки магнитного фазового перехода T_N , представлен в табл. S1 дополнительных материалов.

Для корректной аппроксимации спектров, измеренных при температурах выше 20 К, вместо одного MCP-секстета S требуется использование двух MCP-секстетов S1 и S2 ($B_{\text{hfS}1} > B_{\text{hfS}2}$). Для спектров образцов с концентрацией Al $x = 0.25$ и 0.28, измеренных при более высоких температурах, требуется вве-

Таблица 2. Критические параметры образцов монокристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$

x	0	0.07	0.17	0.25	0.28
Θ_M (К)	490(2)	485(5)	455(3)	470(2)	495(3)
$T_D \text{ Fe}$ (К)	420(10)	—	—	—	436(2)
T_N (К)	31.93(5)	32.04(1)	31.21(1)	29.57(1)	28.10(1)
β	0.343(1)	0.317(1)	0.278(1)	0.208(1)	0.262(1)
d	3	3	3	3	3
n	2	2	1	1	1
Модель	Планарная XY	Планарная XY	Изинг	Изинг	Изинг

Θ_M – мессбауэровская температура Дебая, $T_D \text{ Fe}$ – температура Дебая для подсистемы Fe, рассчитанная из структурных данных, T_N – температура Нееля магнитного фазового перехода, β – критический коэффициент, n, d – параметры модели.

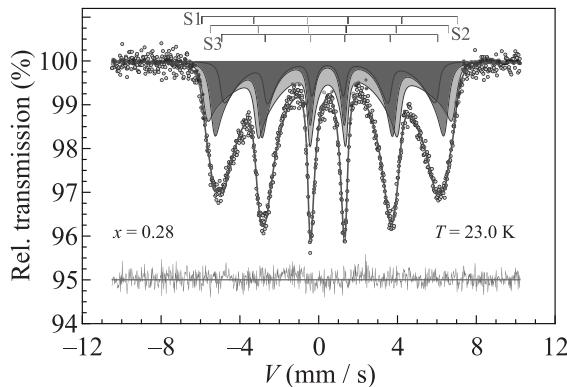


Рис. 4. (Цветной онлайн) Пример аппроксимации трех MCP-секстетами мессбауэровского спектра образца $\text{SmFe}_{2.72}\text{Al}_{0.28}(\text{BO}_3)_4$, измеренного при $T = 23$ К

сти третий MCP-секстет S3 с наименьшей величиной сверхтонкого поля $B_{\text{hfS3}} < B_{\text{hfS2}} < B_{\text{hfS1}}$ (рис. 4).

В кристаллической структуре $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с пр. гр. R32 у каждого иона железа есть 8 соседних ионов железа, связанных с ним через промежуточные ионы кислорода и бора (рис. 5). Два наиболее близких иона FeA ($\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{A}}$) принадлежат той же, расположенной вдоль кристаллографической оси c , геликоидальной цепочке октаэдров FeO_6 ; четыре наиболее удаленных иона Fe^{C} ($\text{Fe}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{C}}$) – расположены в той же кристаллографической плоскости ab и принадлежат соседним цепочкам FeO_6 ; два промежуточно удаленных иона Fe^{B} ($\text{Fe}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{B}}$) – в соседних цепочках FeO_6 вне той же плоскости ab .

По данным PCA примесные ионы Al равномерно замещают ионы Fe в их структурных позициях. Биномиальное распределение позволяет оценить относительное количество ионов Fe, не имеющих восьми соседних позиций ионов Al, для концентрации примеси $x = 0.07, 0.17, 0.25$ и 0.28 в $83, 63, 50$ и 46% соответственно. Мы предполагаем, что при аппроксимации несколькими компонентами мессбауэровских

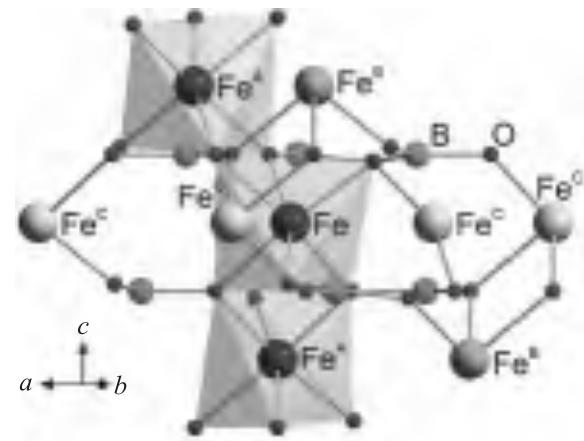


Рис. 5. (Цветной онлайн) Схема расположения в кристаллической структуре ближайших к произвольному иону железа Fe соседних ионов железа Fe^{A} , Fe^{B} и Fe^{C} . Показаны грани кислородных октаэдров FeO_6 , принадлежащих одной геликоидальной цепочке. Малые красные шары – ионы O, средние зеленые шары – ионы B. Стрелками показаны направления кристаллографических осей

спектров, измеренных при температурах выше 20 К, секстет S1 с наибольшими значениями сверхтонкого поля B_{hf} соответствует ионам Fe в ближайшем окружении которых нет ионов Al, а дополнительные секстеты S2 и S3 учитывают вклад от ионов Fe в окружении которых есть различное количество примесных ионов. При дальнейшем нагреве в спектрах всех образцов с примесью Al возникает увеличивающийся парамагнитный дублет D, при приближении к температуре T_N магнитного фазового перехода сосуществующий с малоинтенсивным сильноупреженным секстетом, предположительно, соответствующим остаточным магнитоупорядоченным ионам Fe в ближайших позициях которых нет ионов Al.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости максимальных значений сверхтонкого магнитного поля на ядрах ${}^{57}\text{Fe}$ $B_{\text{hf}}(T)$. Мы опреде-

Таблица 3. Сверхтонкие мессбауэровские параметры, вычисленные из мессбауэровских спектров образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$, измеренных при различных температурах ниже точки магнитного фазового перехода T_N

$x = 0.07$							
T (К)	Компоненты	δ (мм/с)	ε (мм/с)	Δ (мм/с)	B_{hf} (Тл)	Γ (мм/с)	A (%)
4.8	S	0.502(1)	0.052(1)	—	53.01(5)	0.349	100.0
10	S	0.503(1)	0.052(1)	—	51.87(3)	0.317	100.0
15	S	0.501(1)	0.049(1)	—	49.62(3)	0.334	100.0
20	S	0.503(1)	0.052(1)	—	45.96(3)	0.380	100.0
25	S1	0.508(1)	0.051	—	39.60(1)	0.337	82.5
	S2	0.511(20)	0.068(19)	—	39.60(1)	0.200	17.5
	S1	0.506(1)	0.052(1)	—	28.19(5)	0.289	82.4
30	S2	0.504(4)	0.071(4)	—	24.34(6)	0.310	11.7
	D	0.501(7)	—	0.500(6)	—	0.500	5.9
32	S1	0.480(9)	0.028(29)	—	8.02(1)	0.583	32.4
	D	0.510(1)	—	0.303(1)	—	0.316	67.6
$x = 0.17$							
T (К)	Компоненты	δ (мм/с)	ε (мм/с)	Δ (мм/с)	B_{hf} (Тл)	Γ (мм/с)	A (%)
4.5	S	0.502(1)	0.052(1)	—	52.98(5)	0.284	100.0
10	S	0.500(1)	0.050(1)	—	51.71(3)	0.277	100
15	S	0.501(1)	0.050(1)	—	49.50(3)	0.268	100.0
20	S	0.506(1)	0.051(1)	—	45.81(2)	0.288	100.0
25	S1	0.504(3)	0.050(3)	—	40.16(5)	0.210	64.7
	S2	0.504(4)	0.051(4)	—	38.13(5)	0.356	35.3
30	S1	0.503(3)	0.047(3)	—	26.36(11)	0.226	66.1
	S2	0.515(9)	0.072(7)	—	20.94(16)	0.583	33.9
	S1	0.499(5)	0.053(5)	—	22.91(18)	0.230	49.3
30.5	S2	0.506(6)	0.046(6)	—	18.24(12)	0.498	23.7
	D	0.511(1)	—	0.334(1)	—	0.350	27.0
31.2	S1	0.476(9)	0.077(14)	—	7.79(25)	0.565	30.3
	D	0.509(1)	—	0.315(1)	—	0.325	69.7
$x = 0.25$							
T (К)	Компоненты	T (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	B_{hf} (Тл)	Γ (мм/с)	A (%)
4.8	S	0.501(1)	0.050(1)	—	52.89(4)	0.286	100.0
10	S	0.499(1)	0.050(1)	—	51.36(2)	0.307	100.0
15	S	0.499(1)	0.049(1)	—	48.80(1)	0.302	100.0
20	S	0.504(1)	0.049(1)	—	45.01(4)	0.320	100.0
25	S1	0.502(4)	0.047(2)	—	38.02(8)	0.299	47.3
	S2	0.500(4)	0.056(4)	—	36.45(40)	0.280	52.7
	S1	0.506(3)	0.055(3)	—	30.48(11)	0.237	49.4
28	S2	0.508(6)	0.052(5)	—	26.32(40)	0.237	35.9
	S3	0.494(50)	0.039(7)	—	18.29(17)	0.494	14.7
	S1	0.513(6)	0.060(6)	—	26.99(40)	0.575	50.0
28.5	S2	0.577(16)	0.013(18)	—	17.49(1)	1.060	30.6
	D	0.500(3)	—	0.363(3)	—	0.377	19.4
29.5	S1	0.527(13)	0.076(12)	—	16.27(20)	0.842	50.9
	D	0.506(1)	—	0.333(1)	—	0.333	49.1
$x = 0.28$							
T (К)	Компоненты	T (мм/с)	δ (мм/с)	ε (мм/с)	B_{hf} (Тл)	Γ (мм/с)	A (%)
4.8	S	0.499(1)	0.055(1)	—	52.71(4)	0.257	100.0
10.0	S	0.498(1)	0.053(1)	—	50.92(2)	0.269	100.0
15.0	S	0.496(1)	0.048(1)	—	48.01(2)	0.277	100.0
20.0	S1	0.508(2)	0.051(2)	—	43.86(6)	0.251	45.7
	S2	0.505(3)	0.057(3)	—	41.47(6)	0.237	54.3
	S1	0.502(5)	0.046(5)	—	35.62(2)	0.195	45.4
25.0	S2	0.497(5)	0.060(5)	—	32.24(31)	0.327	36.3
	S3	0.522(7)	0.080(7)	—	24.65(21)	0.319	18.3
	S1	0.531(18)	0.120(17)	—	30.07(40)	0.300	45.1
26.8	S2	0.527(27)	0.110(26)	—	16.26(1.30)	0.602	24.9
	D	0.507(1)	—	0.349(1)	—	0.298	30.0
28.0	S1	0.596(47)	0.320(74)	—	14.66(56)	1.873	24.1
	D	0.506(1)	—	0.330(1)	—	0.309	75.9

δ – изомерный сдвиг, ε – квадрупольный сдвиг внутренних спектральных линий в зеемановском секстете, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитного дублета, B_{hf} – сверхтонкое магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина спектральной линии, A – относительная площадь компоненты

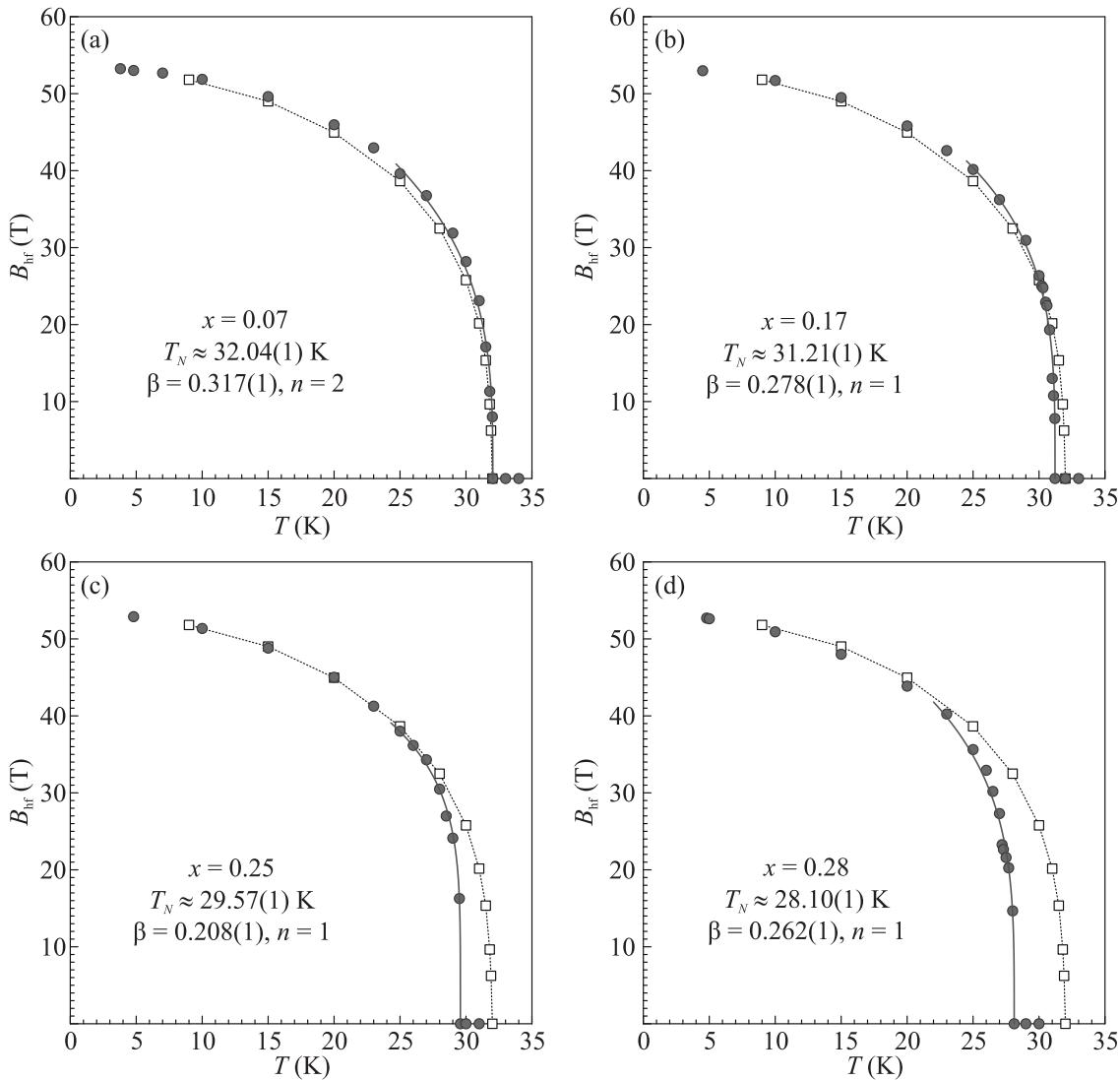


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe $B_{\text{hf}}(T)$ для образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$: (a) – $x = 0.07$; (b) – $x = 0.17$; (c) – $x = 0.25$ и (d) – $x = 0.28$. Сплошная линия соответствует аппроксимации методом критических коэффициентов вблизи температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода. Пустыми квадратами и пунктирной линией показана зависимость $B_{\text{hf}}(T)$ для образца $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

ли или температуры магнитного фазового перехода T_N в образцах $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$, а также тип и размерность магнитного упорядочения подсистемы железа способом, ранее использованным в наших работах [26, 34, 35]. Экспериментальная зависимость $B_{\text{hf}}(T)$ вблизи температуры T_N была аппроксимирована расчетной кривой с использованием модели критических коэффициентов $B(T) = B_0(1 - T/T_N)^\beta$ [36]. Значение коэффициента β позволяет определить размерность магнитной решетки d и размерность параметра порядка n (см. табл. 4). Значение $d = 1$ соответствует одномерным магнитным цепочкам, $d = 2$ – слоистой магнитной структуре или поверхности, $d = 3$ – объемному магнитному материа-

Таблица 4. Значения критического коэффициента β при различных значениях параметров d и n [38]

d	3	2		
n	1	2	3	1
β	0.31	0.33	0.35	0.125

лу. Параметр n определяется моделью, описывающей магнитную систему: модель Изинга ($n = 1$) допускает двумерный и трехмерный дальний порядок, а низкоразмерный порядок ($d = 1$ и 2) отсутствует в моделях XY ($n = 2$) и Гейзенберга ($n = 3$). Дальний порядок для всех n существует только при $d = 3$ [37, 38].

$n = 1$ (модель Изинга):

$$H = -\sum J_{ij} S_i^z S_j^z;$$

$n = 2$ (планарная XY модель):

$$H = -\sum J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y); \quad (1)$$

$n = 3$ (модель Гейзенберга):

$$H = -\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j.$$

Рассчитанные значения температуры Нееля T_N , критического коэффициента β , параметров d и n представлены в табл. 2. Из результатов нейтронной дифракции монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [39] известно, что непосредственно ниже T_N магнитные моменты ионов Fe и Sm образуют *ab* легкоплоскостную магнитную структуру. Магнитные моменты в подсистемах ионов Fe и Sm лежат в плоскостях *ab* и упорядочены ферромагнитно в каждой плоскости, но антиферромагнитно в соседних плоскостях. При этом магнитные моменты ионов Fe ориентированы вдоль кристаллографической оси *a*, а направление магнитных моментов ионов Sm повернуто от оси *a* в сторону оси *b* на 70° . Наши результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при увеличении концентрации x примесного алюминия значение критического коэффициента β , соответствующее планарной XY модели описания магнитного упорядочения подсистемы ионов Fe, уменьшается и начинает соответствовать трехмерной модели Изинга. Мы предполагаем, что в результате разбавления подсистемы магнитных ионов Fe немагнитными ионами Al ориентация магнитных моментов ионов Fe может изменяться вплоть до нарушения ее строгой *ab* планарности. Эти изменения должны нарастать и с увеличением концентрации x примеси Al, и с увеличением температуры, что, по нашему мнению, обуславливает наблюдаемые изменения формы экспериментальных мессбауэровских спектров (рис. 1). Однако для полного понимания изменений, возникающих в магнитоупорядоченных подсистемах ионов Fe и Sm, требуется проведение дополнительных подробных измерений методами нейтронной дифракции и магнитометрии монокристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$.

На рисунке 7 представлены значения температуры Нееля T_N для различных концентраций примесного Al x . Зависимость $T_N(x)$ имеет нелинейный характер, сплошная линия является аппроксимацией полиномом третьей степени и проведена для наглядности. Похожая, но более пологая зависимость наблюдалась, например, в монокристаллах $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ [40, 41]. Подобные зависимости температуры магнитного упорядочения обычно описываются в рамках разбавленных моделей Изинга [42–45].

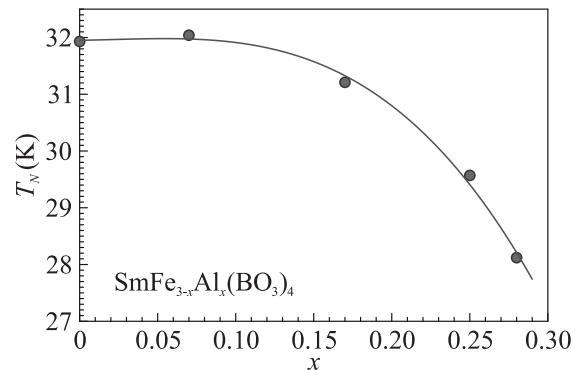


Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимость температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода от содержания примесного Al $T_N(x)$ для образцов монокристаллов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$. Сплошная линия соответствует аппроксимации полиномом третьей степени и проведена для наглядности

Заключение. В работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеноструктурного анализа исследованы образцы монокристаллов мультиферроиков $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0 - 0.28$) в интервале температур $T = 3.8 - 298$ К. Увеличение содержания примеси алюминия x приводит к возрастанию сверхтонкого мессбауэровского параметра квадрупольного расщепления Δ , что согласуется с изменением симметрии локального окружения ионов железа, обнаруженное рентгеноструктурным анализом. Для всех исследованных образцов $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ определены мессбауэровские температуры Дебая ионов железа Θ_M , которые близки по своим значениям и хорошо согласуются со значениями температуры Дебая для ионов железа, рассчитанными из рентгенодифракционных измерений. Также для всех исследованных образцов определены температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода, тип и размерность магнитного упорядочения. Установлено, что при увеличении концентрации примеси Al величина T_N уменьшается нелинейно, что может быть описано в рамках разбавленной модели Изинга для антиферромагнетиков, а тип трехмерного магнитного упорядочения меняется от планарного к изинговскому.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-22-286).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, Sov. Phys.-Uspekhi **25**, 475 (1982).

2. H. Schmid, Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
3. D. I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
4. D. Khomskii, Physics **2**, 20 (2009).
5. A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, Phys.-Uspekhi **55**, 557 (2012).
6. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
7. S. Dong, J. M. Liu, S. W. Cheong, and Z. Ren, Adv. Phys. **64**, 519 (2015).
8. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, Nat. Rev. Mater. **1**, 16046 (2016).
9. S. Luo and K. Wang, J. Alloys Compd. **726**, 833 (2017).
10. A. Scaramucci, H. Shinaoka, M. V. Mostovoy, M. Muller, C. Mudry, M. Troyer, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. X **8**, 011005 (2018).
11. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, A. P. Pyatakov, S. S. Krotov, K. I. Kamilov, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. K. Zvezdin, A. M. Kuz'menko, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, and V. L. Temerov, Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
12. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417 (2011).
13. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
14. E. Svab, E. Beregi, M. Fabian, and Gy. Mészáros, Opt. Mater. (Amst) **34**, 1473 (2012).
15. A. V. Trukhanov, V. G. Kostishyn, L. V. Panina, V. V. Korovushkin, V. A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D. A. Vinnik, E. S. Yakovenko, L. Yu. Macuy, E. L. Trukhanova, and S. V. Trukhanov, J. Alloys Compd. **754**, 247 (2018).
16. N. I. Snegirev, A. V. Bogach, I. S. Lyubutin, M. A. Chuev, S. V. Yagupov, Yu. A. Mogilenev, K. A. Selezneva, and M. B. Strugatsky, Phys. Met. Metallogr. **124**(2), 133 (2023).
17. И. А. Гудим, М. С. Молохеев, В. Л. Темеров, Л. Н. Безматерных, А. В. Еремин, Сибирский аэрокосмический журнал **13**(5), 156 (2012).
18. Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, and I. A. Gudim, JETP **111**(2), 199 (2010).
19. A. A. Mukhin, G. P. Vorob'ev, V. Yu. Ivanov, A. M. Kadomtseva, A. S. Narizhnaya, A. M. Kuz'menko, Yu. F. Popov, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, JETP Lett. **93**(5), 275 (2011).
20. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
21. E. Eremin, I. Gudim, V. Temerov, D. Smolyakov, and M. Molokeev, J. Cryst. Growth **518**, 1 (2019).
22. P. G. Naumov, I. S. Lyubutin, K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, Instruments and Experimental Techniques **53**, 770 (2010).
23. S. S. Starchikov, K. O. Funtov, V. A. Zayakhanov, K. V. Frolov, M. G. Klenov, I. Yu. Bondarenko, and I. S. Lyubutin, Instruments and Experimental Techniques **66**, 497 (2023).
24. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
25. М. Е. Мацнев, В. С. Русаков, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (SpectrRelax) № 2023664369 от 4 июля 2023 г. Бюл. № 7; <https://fips.ru/EGD/c80ff56b-96ba-4f25-bae0-c44d12eaa639>.
26. E. S. Smirnova, O. A. Alekseeva, A. P. Dudka, T. A. Sorokin, D. N. Khmelenin, V. O. Yapaskurt, M. V. Lyubutina, K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, and I. A. Gudim, Acta Cryst. B **78**(3-2), 546 (2022).
27. E. S. Smirnova, O. A. Alekseeva, V. V. Artemov, T. A. Sorokin, D. N. Khmelenin, E. V. Sidorova, K. V. Frolov, and I. A. Gudim, Crystals **13**(7), 1128 (2023).
28. P. Gutlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg (2011), p. 81.
29. R. H. Herber, *Chemical Mossbauer Spectroscopy*, Plenum, N.Y. (1984), p. 199.
30. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan. **9**, 316 (1954).
31. R. A. Sack, An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics **1**(2), 163 (1958).
32. M. Blume and J. A. Tjon, Phys. Rev. **165**(2), 446 (1968).
33. J. K. Srivastava and R. P. Sharma, Phys. Status Solidi **35**, 491 (1969).
34. K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, O. A. Alekseeva, E. S. Smirnova, A. P. Dudka, I. A. Verin, V. L. Temerov, and I. A. Gudim, J. Alloys Compd. **909**, 164747 (2022).
35. K. V. Frolov, O. A. Alekseeva, I. S. Lyubutin, V. Ksenofontov, E. S. Smirnova, V. L. Temerov, I. A. Gudim, and M. V. Lyubutina, JETP **135**(5), 698 (2022).
36. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford (1971), p. 42.
37. J.-P. Renard, in *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*, ed. by P. Delhaes and M. Drillon, Plenum Press, N.Y., London (1987), p. 125.
38. L. J. de Jongh, in *Magnetic properties of layered transition metal compounds*, ed. by L. J. de Jongh, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990), p. 1.
39. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 386002 (2012).
40. K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov, Yu. Mogilenev, A. Drovosekov, N. Kreines, P. Rosa, and J. Kliava, J. Appl. Phys. **125**, 223905 (2019).

41. K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov, Yu. Mogilenev, P. Rosa, M. Gonidec, and J. Kliava, *J. Alloys Compd.* **976**, 173105 (2024).
42. J. M. Yeomans and R. B. Stinchcombe, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, L169 (1979).
43. D. Bertrand, A. R. Fert, S. Legrand, J. P. Redoules, and M. C. Schmidt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 1789 (1981).
44. N. Boccara, *Phys. Lett. A* **94**(3-4), 185 (1983).
45. M. Serva, *Physica A* **390**(13), 2443 (2011).