

УДК 537.6; 537.9

И. А. Гудим, М. С. Молокеев, В. Л. Темеров, Л. Н. Безматерных, А. В. Еремин

РАЦЕМИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИБОРАТОВ*

Обнаружено рацемическое двойникование в монокристаллах оксидоборатов $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu$; $M = Fe, Al, Ga$). Установлена его зависимость от химического состава кристаллов. Показано, что количество правых и левых изомеров можно изменять путем введения замещающих элементов как в R , так и M подрешетках. Это дает возможность устранить влияние двойникования на свойства кристаллов.

Ключевые слова: рост кристаллов, мультиферроики, спиральные магнитные структуры.

Монокристаллы редкоземельных алюмо- и ферроборатов со структурой хантита привлекли большое внимание как лазерные среды с однопозиционным распределением активных ионов. В начале этого тысячелетия в кристаллах ферроборатов была обнаружена достаточно большая магнитоэлектрическая поляризация [1; 2].

В последние годы в монокристаллах гольмиевого, тулиевого и эрбиевого алюмоборатов также был обнаружен [3] сильный магнитоэлектрический эффект, и они вызвали немалый интерес в качестве объектов для изучения механизма формирования магнитоэлектрического взаимодействия и возможностей электрического управления локальным магнитным состоянием в структурах с квазиодномерным распределением магнитных катионов.

Наличие в структуре кристалла геликоидальных цепочек из октаэдров $Fe(Al)O_6$ предполагает существование их в двух видах: с правым и левым вращением. Действительно, как показали проведенные рентгенографические исследования, существуют кристаллы с правым вращением цепочек, например $HoFe_3(BO_3)_4$, и левым, например $PrFe_3(BO_3)_4$ (рис. 1). Более того, оказалось, что в зависимости от химического состава в кристаллах могут одновременно при-

существовать участки цепочек и с левым, и с правым вращением.

Установлено, что соотношение между правыми и левыми изомерами зависит от ионных радиусов Re и M . Показано (в процентах) содержание правых изомеров в монокристаллах $ReFe_3(BO_3)_4$ и $ReAl_3(BO_3)_4$. У первых явно, а у вторых менее выражена тенденция к уменьшению количества правых изомеров в кристаллах по мере возрастания ионного радиуса редкоземельного элемента.

Аналогичная тенденция наблюдается при замещении на катион с меньшим ионным радиусом в редкоземельной подрешетке или в подрешетке малого катиона (рис. 2, 3).

Таким образом, путем замещения катионов можно изменять соотношение правых и левых изомеров вплоть до устранения хиральности.

Рассмотрим данные по двойникованию и измеренной магнитоэлектрической поляризации в парамагнитных кристаллах (табл. 1). Предполагая, что измеренная магнитоэлектрическая поляризация равна разности поляризаций от лево- и правозакрученных изомеров, можно оценить локальную микроскопическую поляризацию, которую можно было бы достичь при однонаправленном вращении спиралей.

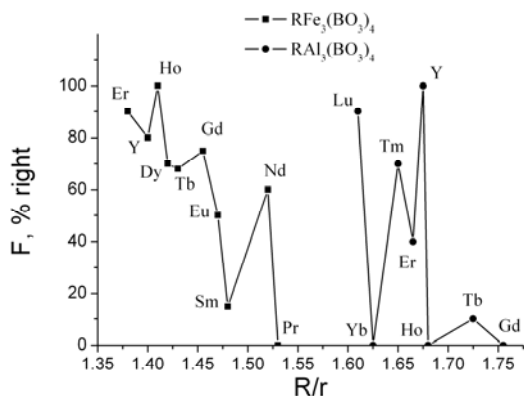


Рис. 1. Соотношение правых и левых изомеров в монокристаллах $ReFe_3(BO_3)_4$ и $ReAl_3(BO_3)_4$

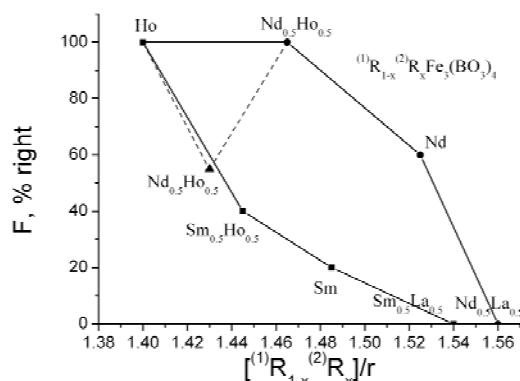


Рис. 2. Содержание в процентах правых изомеров в монокристаллах $Nd_{1-x}(Ho,La)_xFe_3(BO_3)_4$ и $Sm_{1-x}(Ho,La)_xAl_3(BO_3)_4$

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8365.

Таблица 1

Соотношение двойникования и магнитоэлектрического эффекта

Состав	R/r	% правых	% левых	$P_a(H)_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{m}^2$)
$\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1,645	70	30	700 (70кЭ)
$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1,664	40	60	150 (70кЭ)
$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1,684	0	100	3600 (70кЭ)

Таблица 2

Результаты эксперимента при выращивании монокристалла $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$

№ экспери- мента	Содержание x по закладке	Рентгеновские измерения			F, %
		x из рентгеновских измерений	Параметры решетки (Å)		
			а	с	
1	0	0	9,577	7,595	100
2	0,05	0,27	9,570	7,593	56
2	0,1	0,33	9,563	7,581	0
4	0,15	0,42	9,557	7,580	0

Чтобы непосредственно показать влияние степени замещения в системе малых катионов на двойникование, был проведен эксперимент (табл. 2).

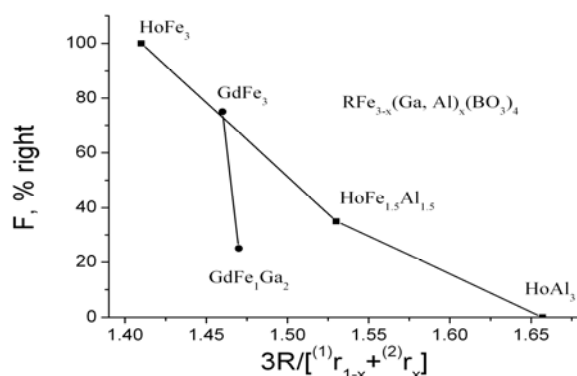


Рис. 3. Содержание в процентах правых изомеров в монокристаллах $\text{HoFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$

Из приготовленного раствора-расплава выращивались монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Затем в этот раствор-расплав добавлялась только окись алюминия в соответствии с $x = 0,05$, и в аналогичном температурном и динамическом режиме выращивались кристаллы $\text{SmFe}_{2,95}\text{Al}_{0,05}(\text{BO}_3)_4$. Далее раствор-расплав опять пополнялся окисью алюминия, и последовательно выращивались кристаллы с $x = 0,1$; $x = 0,15$. При этом сводилось к минимуму возможное попадание примесей в раствор-расплав при изменении состава кристал-

лов. В результате наблюдалась (без отклонений) тенденция к увеличению числа левых изомеров при уменьшении среднего радиуса ионов в подрешетке малых катионов.

Другими причинами, кроме химического состава, влияющими на появление изомеров с левым и правым вращением, могут являться условия выращивания кристаллов, в частности, наличие примесей, дефекты кристаллической структуры. Такие исследования в настоящее время продолжаются.

В заключении можно отметить следующее соотношение левых и правых изомеров в монокристаллах тригональных редкоземельных оксиборатов зависит от химического состава кристалла, соотношения радиусов (для замещенных кристаллов – средние радиусы) редкоземельного и малого катионов. Введением замещающих элементов можно добиться однонаправленности геликоидальных цепочек кристалла.

Библиографические ссылки

1. Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / R. P. Chaudhury [at. al] // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 104424–104428.
2. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / М. Кадомцева [и др.] // ФНТ. 2010. Т. 36. № 6. С.640–653.
3. Magnetoelectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) / K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz et. al. // Abstract of Low Temperature Conf. Benijne, 2011. P. C0234.

I. A. Gudim, M. S. Molokееv, V. L. Temerov, L. N. Bezmaternykh, A. V. Eremin

RACEMISM OF TRIGONAL SINGLE RARE-EARTH OKSIBORATES

The authors describe the uncovered racemic twinning in single crystals of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$; $M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$) and its dependence on chemical composition of the crystals. The authors prove that number of left and right isomers can be changed by the introduction of substitute elements in R and M sublattices, which makes it possible to eliminate the influence of twinning on the properties of crystals.

Keywords: crystal growth, multiferroics, spiral magnetic structures.

© Гудим И. А., Молокеев М. С., Темеров В. Л., Безматерных Л. Н., Еремин А. В., 2012