Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 1, с. 30 – 40

Исследование мультиферроиков $\mathbf{SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4}$ ($x = 0.17, 0.45$) методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии[1)]

К. В. Фролов[+2)], *Е. С. Смирнова*[+], *Т. А. Сорокин*[+], *Е. В. Сидорова*[+], *О. А. Алексеева*[+], *И. А. 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 19 сентября 2025 г.
После переработки 31 октября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеноструктурного анализа исследованы образцы монокристаллов мультиферроиков $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ ($x = 0.17$, 0.45) в интервале температур $T = 4 - 295$ K. Обнаружено возрастание сверхтонкого мессбауэровского параметра квадрупольного расщепления при увеличении содержания x ионов Sc. Показано, что по сравнению с ферроборатом $SmFe_3(BO_3)_4$ для монокристаллов, содержащих Sc в магнитоупорядоченном состоянии, низкотемпературные мессбауэровские спектры демонстрируют уширение спектральных линий, которое наилучшим образом аппроксимируется в рамках модели многоуровневой спиновой релаксации. Для всех исследованных образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ определены температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода. Обнаружено, что величина T_N нелинейно уменьшается при увеличении концентрации x ионов Sc, а модельное описание трехмерного магнитного взаимодействия меняется от XY-типа к изинговскому.

DOI: 10.7868/S3034576626010042

Введение. Редкоземельные ферробораты RFe$_3$(BO$_3$)$_4$ (R = Y, La, 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 RFe$_3$(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 скандиевые бораты RSc$_3$(BO$_3$)$_4$ с единственной магнитной подсистемой (R) относятся к перспективным оптическим материалам, используемым в фотонике, в частности, для создания высокоэффективных, компактных лазеров с диодной накачкой, охватывающих различные спектральные диапазоны [12–16]. Недавно в монокристаллах соединения $NdSc_3(BO_3)_4$ обнаружен магнитоэлектрический эффект [17, 18]. Предполагается, что замещение атомов железа атомами скандия в структуре RFe$_{3-x}$Sc$_x$(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 [19, 20]. Всестороннее исследование серии твердых растворов редкоземельных железоскандиевых боратов RFe$_{3-x}$Sc$_x$(BO$_3$)$_4$ представляет интерес с точки зрения возможных изменений мультиферроидных, оптических и магнитооптических свойств. Поскольку ранее в ферроборате $SmFe_3(BO_3)_4$ был обнаружен большой магнитодиэлектрический эффект [21, 22], в настоящей работе исследованы особенности кристаллической структуры $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при комнатной температуре $T = 295$ K и магнитного упорядочения в $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ методом мессбауэровской спектроскопии (МС) на ядрах ^{57}Fe в интервале температур $T = 4$–295 K.

Синтез кристаллов и их характеризация. Высококачественные монокристаллы ферробората самария с частичным замещением железа скандием $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ были выращены из раствора–расплава тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ в стехио-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: green@crys.ras.ru

метрическом соотношении $x = 0.1$ и 0.2 по методике, подробно описанной в [23].

Химический состав выращенных кристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ уточнен методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа на спектрометре EDAX Orbis Micro-XRF при остаточном давлении 0.5 Торр, ускоряющем напряжении 40 кВ, размере пучка 1 мм и времени усиления 12.8 мс.

Рентгеноструктурные измерения проводились при температуре $T = 295$ К на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW с вращающимся анодом (Ag $K\alpha$-излучение $\lambda = 0.56087$ Å) и детектором Rigaku HyPix Arc 150°. Анализ экспериментальных данных был выполнен с помощью программного обеспечения JANA 2006 и CrysAlisPro 1.171.43.101a (Rigaku Oxford Diffraction, 2023).

Мессбауэровские измерения проводились на порошковых образцах, приготовленных из монокристаллов $SmFe_{3-x}Sc_c(BO_3)_4$ с исходным стехиометрическим соотношением $x = 0.1$ и 0.2. Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe получены в интервале температур $T = 4{-}295$ К на стандартном спектрометре МС-1104Ем, оснащенном специальным гелиевым криостатом замкнутого цикла [24, 25]. Источник гамма-излучения ^{57}Co(Cr) МК57.ВР (АО Циклотрон) находился при комнатной температуре. Значения изомерных сдвигов измерялись относительно эталонного поглотителя Ritverc MRA.1.6 (обогащенная ^{57}Fe фольга α-Fe толщиной 3 мкм, при комнатной температуре). Компьютерный анализ мессбауэровских спектров был выполнен с помощью программного обеспечения Univem-MS (входит в комплект поставки спектрометра МС-1104Ем) и SpectrRelax [26, 27]. Измерение, изменение 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 ± 5 мК (при $T = 4$ К) до ± 49 мК (при $T = 295$ К), точность стабилизации – не более ± 50 мК.

Результаты и обсуждение. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что во всех исследованных кристаллах $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ содержатся примесные атомы висмута в соотношении Sm : Bi = 0.95(1) : 0.05(1). Вхождение атомов Bi в структуру обусловлено параметрами ростового процесса и наблюдалось нами ранее для других кристаллов редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Nd, Sm, Gd, Ho, Y) [28]. Содержание атомов Sc по результатам элементного анализа составило $x = 0.17$ и $x = 0.45$ для исходных стехиометрических соотношений $x = 0.1$ и $x = 0.2$ соответственно. Согласно элементному картированию, распределение атомов Bi и Sc равномерно по объему образцов.

Анализ рентгенодифракционных данных показал, что кристаллическая структура всех исследованных монокристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ при температуре $T = 295$ К принадлежит к тригональной пространственной группе $R32$, $Z = 3$ (см. рис. S1 и S2 дополнительных материалов) и аналогична структуре кристаллов $SmFe_3(BO_3)_4$ [29]. Для составов с частичным замещением железа скандием ионы Sc располагаются строго в кристаллографической позиции ионов Fe. Признаков неравномерного распределения ионов Sc в кристаллической структуре не обнаружено. Мы предполагаем, что такая структурная конфигурация сохраняется и при понижении температуры, как это наблюдалось для монокристаллов $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$ в нашей предыдущей работе [30]. Обнаружено, что соотношение противоположных рацемических хиральных двойниковых доменов (параметр Флэка) для кристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ с $x = 0.17$ и $x = 0.45$ составило 0.440(7) и 0.296(8) соответственно.

Эффективный ионный радиус скандия $r_{\text{ion}}(\text{Sc}) = 0.754$ Å больше, чем у железа $r_{\text{ion}}(\text{Fe}) = 0.645$ Å, что при увеличении содержания скандия x приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и усредненных межатомных расстояний (Fe,Sc) – (Fe,Sc), (Fe,Sc) – O, (Fe,Sc) – Sm, что, в свою очередь, ведет к искажению локальной симметрии окружения (Fe,Sc), без изменения кристаллической структуры. Численные результаты рентгеноструктурного анализа исследованных кристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ при комнатной температуре $T = 295$ К представлены в табл. S1, S2 дополнительных материалов. Подробные результаты рентгеноструктурных измерений монокристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ при различных температурах будут представлены в нашей следующей статье.

Мессбауэровские спектры всех образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ в парамагнитном состоянии, измеренные в интервале температур $T \approx 31{-}295$ К, представляют собой слегка асимметричный квадрупольный дублет (рис. 1), указывающий на парамагнитное состояние ионов железа. Асимметричность интенсивности линий в дублете не связана с особенностями кристаллической структуры и обусловлена исключительно эффектом текстуры. Это характерно для парамагнитных спектров всех исследованных нами ферроборатов, в том числе $YFe_3(BO_3)_4$, $HoFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$, в структуре которых в парамагнитном состоянии существует две неэк-

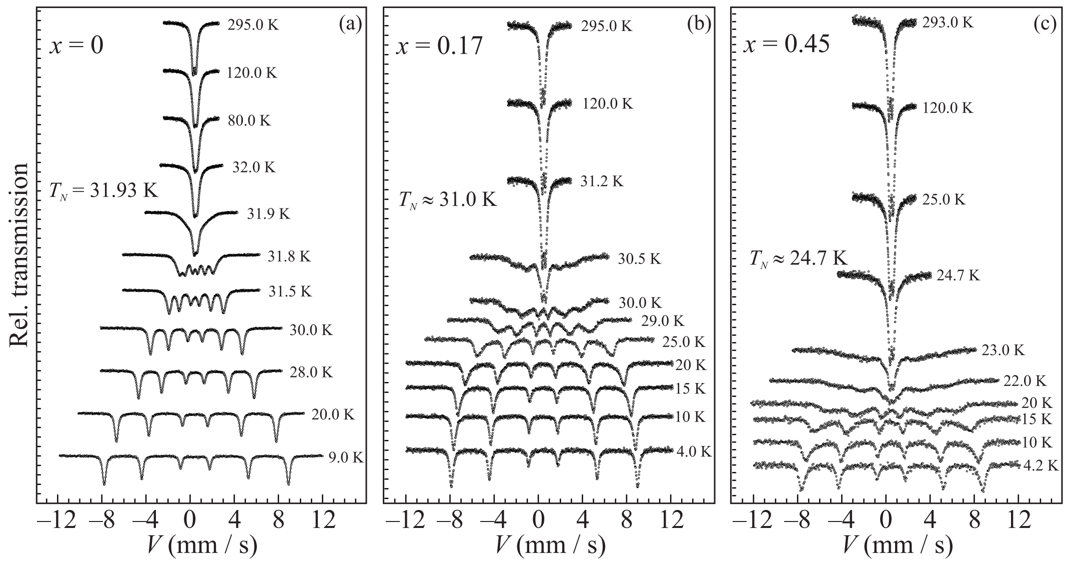

Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$: (a) – $x = 0$; (b) – $x = 0.17$ и (c) – $x = 0.45$, измеренные при различных температурах. T_N – температура Нееля магнитного фазового перехода

вивалентные кристаллографические позиции ионов железа Fe1 и Fe2 [31, 32]. Все подобные парамагнитные спектры хорошо аппроксимируются одним псевдо-Фойгт дублетом. В таблице 1 представлены значения ядерных гамма-резонансных параметров сверхтонкого взаимодействия, вычисленные из мессбауэровских спектров образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$, измеренных при температурах T от 40 K до 295 K. Значения изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ дублета соответствуют высокоспиновому состоянию ионов Fe^{3+} ($S = 5/2$, $3d^5$) в кристаллографической позиции с октаэдрическим кислородным окружением FeO_6. Отметим, что ширины спектральных линий Γ парамагнитных дублетов близки к ширине линий парамагнитных дублетов $\Gamma \approx 0.316$ мм/с для соединения $SmFe_3(BO_3)_4$.

На рисунке 2 представлены зависимости квадрупольного расщепления парамагнитного дублета от температуры $\Delta(T)$ для всех исследованных образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$. В МС параметр Δ чувствителен к изменению симметрии локального окружения мессбауэровского атома (Fe), включающего все координационные сферы вокруг него, и значение Δ возрастает при увеличении искажения локальной симметрии. На рисунке 2 хорошо видно, что для одних и тех же температур величина Δ возрастает с увеличением количества замещающего скандия x. Этот результат согласуется с нашими данными РСА, согласно которым с увеличением x меняется форма кислородного октаэдра вокруг структурной позиции Fe/Sc (см. табл. S2).

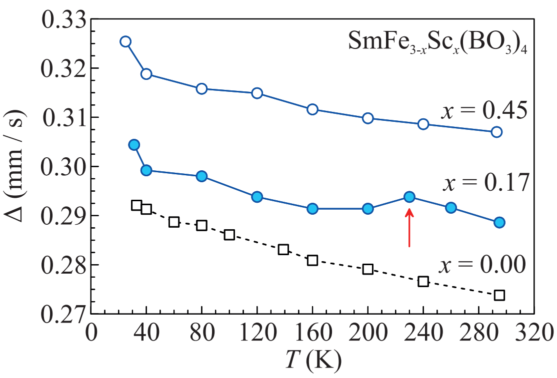

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости квадрупольного расщепления $\Delta(T)$ парамагнитных мессбауэровских спектров образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$. Стрелкой отмечена особенность при $T = 230$ K для образца с $x = 0.17$

Для всех исследованных образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ параметр Δ при понижении температуры до $T \approx 40$ K монотонно увеличивается сходным образом. Зависимости $\Delta(T)$ практически линейны для образцов с $x = 0$ [29] и 0.45, однако у кристалла с $x = 0.17$ наблюдается отклонение от линейности в интервале температур 160–295 K с выраженным максимумом величины Δ при температуре $T \approx 230$ K. Отметим, что полученные из результатов РСА значения параметра Флэка для выбранных образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ размером до 0.2 мм не подтверждают предположение о связи обнаруженного аномального поведения зависимости $\Delta(T)$ с монодоменностью образцов, сделанное

Таблица 1. Ядерные гамма-резонансные параметры сверхтонкого взаимодействия, вычисленные из мессбауэровских спектров образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$, измеренных при температурах выше точки магнитного фазового перехода T_N

$x = 0.17$				$x = 0.45$			
T (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	T (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
295	0.508(1)	0.289(1)	0.290	293	0.513(1)	0.307(1)	0.308
230	0.502(1)	0.294(1)	0.288	240	0.508(1)	0.309(1)	0.315
200	0.493(1)	0.291(1)	0.310	200	0.502(1)	0.310(1)	0.313
160	0.475(1)	0.291(1)	0.294	160	0.480(1)	0.312(1)	0.310
120	0.456(1)	0.294(1)	0.296	120	0.460(1)	0.315(1)	0.314
80	0.477(1)	0.298(1)	0.292	80	0.448(1)	0.316(1)	0.316
40	0.467(1)	0.299(1)	0.310	40	0.414(1)	0.319(1)	0.333

δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитного дублета, Γ – ширина спектральной линии.

нами в предыдущей работе [33] для кристаллов $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$. Результаты мессбауэровских измерений образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ в парамагнитном состоянии в целом подтверждают наше предположение о сохранении при понижении температуры единственной структурной позиции для ионов железа и замещающих их ионов скандия.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости изомерного сдвига $\delta(T)$ для двух образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ с частичным замещением железа. Вид зависимости $\delta(T)$ для образца с $x = 0.45$ характерен для эффекта Доплера второго порядка, как и для образца $SmFe_3(BO_3)_4$ с $x = 0$ [29]. Для образца с $x = 0.17$ значения δ при температурах $T = 230$ и 260 K лежат заметно выше общей зависимости (рис. 3a), что коррелирует с особенностями на зависимости $\Delta(T)$ для этого образца в том же интервале температур (рис. 2). Отметим, что аналогичная аномалия на зависимости изомерного сдвига $\delta(T)$ наблюдалась нами для образца $SmFe_{2.93}Al_{0.07}(BO_3)_4$ при температуре $T = 240$ K [33]. Для выяснения причин обнаруженных аномалий и особенностей структурных и электронных состояний ионов железа необходимо проведение дополнительных подробных исследований.

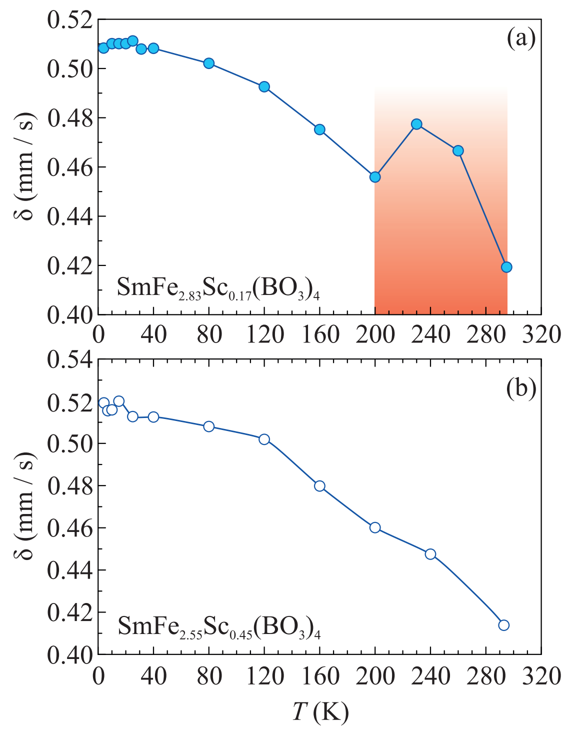

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости изомерного сдвига $\delta(T)$ мессбауэровских спектров образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$. На рисунке (a) цветом выделена область аномальных значений δ для образца с $x = 0.17$

Мессбауэровские спектры всех образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$, измеренные при температурах ниже $T \approx 24.7$ K, демонстрируют характерное зеемановское расщепление резонансных линий, свидетельствующее о магнитном упорядочении ионов железа (рис. 1). Для образца $SmFe_3(BO_3)_4$ все экспериментальные спектры, измеренные в интервале температур от $T = 9$ K до точки магнитного фазового перехода $T_N \approx 31.9$ K (см. рис. 1a), хорошо аппроксимируются одним псевдо-Фойгт секстетом [29]. Для образцов с замещением $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ картина изменения формы всех магнитоупорядоченных спектров при нагреве до T_N меняется (рис. 1b, c), демонстрируя возрастающее уширение спектральных линий. Необычная форма спектров и динамика ее изменения при возрастании температуры сходны с поведением, наблюдаемым для релаксационных спектров суперпарамагнитных наночастиц. Однако по данным элементного анализа и РСА в исследованных монокристаллах нет признаков наноструктурирования. Использование стандартного подхода аппроксимации спектров с помощью восстановления распределения сверхтонких магнитных полей и суперпозиции нескольких зеемановских секстетов, соответствующих ионам железа с различным количеством замещающих ионов скандия в ближайших соседних структурных позициях железа, не позволило сформировать стабильной модели, согласовано описывающей спектры во всем интервале температур ниже точки магнитного фазового перехода T_N. Удовлетворительная аппроксимация всех экспериментальных мессбауэровских спектров образцов соединений $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ в магнитоупорядоченном состоянии была получена в рамках модели многоуровневой спиновой релаксации (МСР), которая может быть использована для учета влияния спиновых флуктуаций на форму мессбауэровского спектра антиферромагнитно упорядоченной системы [34–37]. Характерные вычисленные значения ядерных гамма-резонансных параметров сверхтонкого взаимодействия изомерного сдвига δ, квадрупольного смещения ε и сверхтонкого поля на ядре $B_{\rm hf}$ для различных температур представлены в табл. 2. Полный набор значений сверхтонких и модельных параметров, вычисленных из всех мессбауэровских спектров, измеренных при температурах ниже точки магнитного фазового перехода T_N, представлены в табл. S3 дополнительных материалов.

При температурах ниже $T = 15$ K для корректной аппроксимации спектров образцов с замещением $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ достаточно одного МСР-секстета S, однако для магнитно расщепленных спектров, измеренных при более высоких температурах ($T \geq$ ≥ 28 K для $x = 0.17$ и $T \geq 18$ K для $x = 0.45$), требуется использование двух МСР-секстетов S1 и S2 ($B_{\rm hf\,S1} > B_{\rm hf\,S2}$) (рис. 4).

В кристаллической структуре $SmFe_3(BO_3)_4$ с пр.гр. $R32$ в окружении каждого иона железа есть 8 соседних ионов железа (на расстояниях до 5 Å из нескольких ближайших координационных сфер), связанных с центральным ионом железа через промежуточные ионы кислорода и бора. Два ближайших иона Fe^A (Fe–O–Fe^A) на расстояниях 3.1918(1) Å и 3.2096(1) Å для $x = 0.17$ и 0.45 принадлежат той же, расположенной вдоль кристаллографической оси c, геликоидальной цепочке октаэдров FeO_6; четыре наиболее удаленных иона Fe^C (Fe–O–B–O–Fe^C) на расстояниях 4.8658(1) Å и 4.8759(1) Å для $x = 0.17$ и 0.45 расположены в той же кристаллографической плоскости ab и принадлежат соседним цепочкам FeO_6; два промежуточно удаленных иона Fe^B (Fe–O–B–O–Fe^B) на расстояниях 4.4058(1) Å и 4.4140(2) Å для $x = 0.17$ и 0.45 находятся в соседних цепочках FeO_6 вне той же плоскости ab (см. рис. 5). По данным РСА ионы Sc равномерно замещают ионы Fe в их структурных позициях. Биномиальное распределение позволяет оценить относительное количество ионов Fe, имеющих в восьми соседних позициях 0, 1,

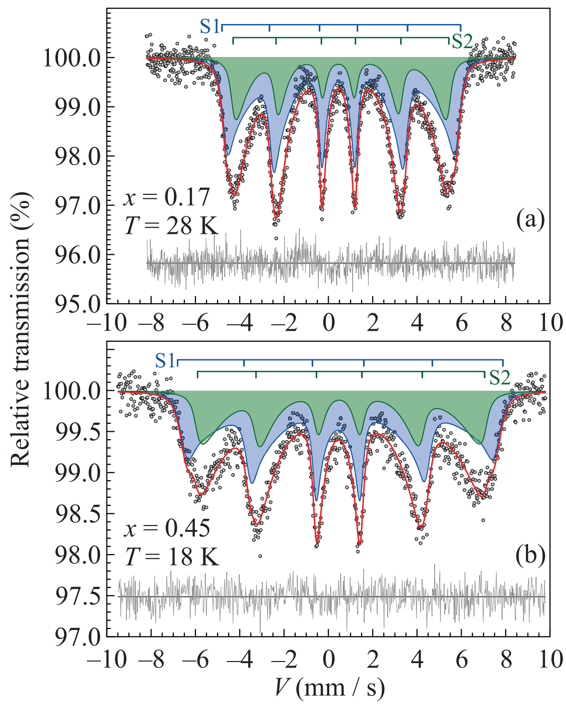

Рис. 4. (Цветной онлайн) Примеры аппроксимации двумя МСР-секстетами мессбауэровских спектров образцов: (a) – $SmFe_{2.83}ASc_{0.17}(BO_3)_4$ при $T = 28$ K и (b) – $SmFe_{2.55}ASc_{0.45}BO_3)_4$ при $T = 18$ K. Отклонение линии модельного приближения от экспериментальных данных показана под спектром

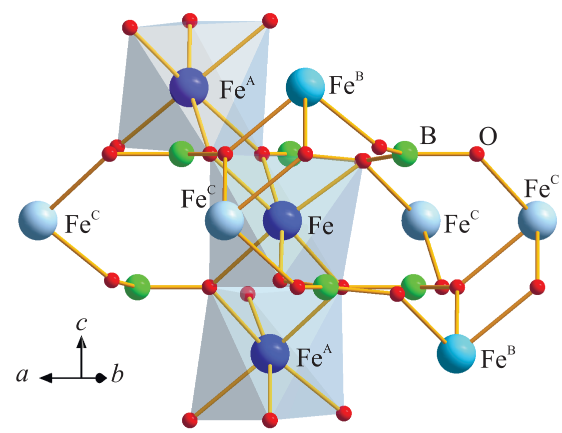

Рис. 5. (Цветной онлайн) Схема расположения в кристаллической структуре ближайших к произвольному иону железа Fe соседних ионов железа Fe^A, Fe^B и Fe^C. Показаны грани кислородных октаэдров FeO_6, принадлежащих одной геликоидальной цепочке. Малые красные шары – ионы O, средние зеленые шары – ионы B.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

Таблица 2. Ядерные гамма-резонансные параметры сверхтонкого взаимодействия, вычисленные из мессбауэровских спектров образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$, измеренных при различных температурах ниже точки магнитного фазового перехода T_N

$x = 0.17$								
T (K)	Components	δ (mm/s)	ε (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	ln(R)	Γ (mm/s)	A (%)
4.0	S	0.508(1)	0.109(1)	–	52.91(6)	13.0(2)	0.275	100
10	S	0.510(1)	0.110(1)	–	51.59(3)	12.1(2)	0.277	100
15	S	0.510(1)	0.111(1)	–	49.27(3)	11.5(2)	0.287	100
20	S	0.510(1)	0.109(1)	–	45.63(4)	12.6(1)	0.305	100
25	S	0.511(2)	0.113(2)	–	39.33(4)	13.0(1)	0.297	100
30	S1	0.504(4)	0.116(4)	–	16.0(1)	16.0(1)	0.240	67.7
	S2	0.506(16)	0.012(11)	–	0.1	0.1	1.161	32.3
30.5	S1	0.516(7)	0.122(6)	–	15.4(3)	15.4(3)	0.226	44.8
	S2	0.502(11)	0.090(10)	–	0.0	0.0*	0.526	24.9
	D	0.511(2)	–	0.309(1)	–	–	0.299	30.3
31.0	S1	0.500(12)	0.054(23)	–	4.73(29)	16.0(1)	1.391	37.4
	D	0.510(1)	–	0.304(1)	–	–	0.306	62.6
$x = 0.45$								
T (K)	Components	δ (mm/s)	ε (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	ln(R)	Γ (mm/s	) A (%)
4.2	S	0.519(2)	0.099(2)	–	52.19(6)	13.1(2)	0.332	100
10.0	S	0.516(2)	0.098(22)	–	50.70(7)	13.8(1)	0.310	100
15.0	S	0.525(4)	0.110(4)	–	47.59(11)	14.6(1)	0.348	100
20.0	S1	0.480(9)	0.072(9)	–	42.39(34)	15.3(2)	0.334	65.4
	S2	0.513(21)	0.144(19)	–	35.14(32)	0.0*	0.631	34.6
23.0	S1	0.497(14)	0.132(14)	–	34.99(34)	15.4(2)	0.190	65.4
	S2	0.531(27)	0.094(23)	–	24.59(40)	0.0*	0.801	14.1
	D	0.516(3)	–	0.332(2)	–	–	0.339	20.5
24.0	S1	0.517(19)	0.106(22)	–	25.63(50)	15.0(2.0)	0.976	63.5
	S2	0.318(90)	0.12(8)	–	18.45(80)	0.0*	0.190	5.3
	D	0.517(2)	–	0.342(2)	–	–	0.362	31.2
24.5	S1	0.474(32)	0.090(33)	–	13.75(14)	17.0(1.0)	0.969	58.6
	D	0.518(2)	–	0.332(2)	–	–	0.332	41.4

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. * – 0.0 означает, что значение параметра ln(R) меньше, чем 10^{-4}.

2, 3, 4 ионов Sc, как равное ≈63, 30, 6, 1, 0 % для $x = 0.17$ и ≈27, 39, 24, 8, 2 % для $x = 0.45$.

Для образца с меньшей концентрацией Sc $x = 0.17$ при аппроксимации мессбауэровских спектров двумя MCP-компонентами секстет S1 с наибольшими значениями сверхтонкого поля B_{hf}, вероятно, соответствует ионам Fe, в ближайшем окружении которых нет ионов Sc, а секстет S2 учитывает вклад от остальных ионов Fe, в окружении которых есть различное количество ионов Sc. Однако для образца с $x = 0.45$ мы вынуждены предположить, что секстет S1 учитывает суммарный вклад от ионов Fe, в ближайшем окружении которых нет ионов Sc и есть один ион Sc. При дальнейшем нагреве в мессбауэровских спектрах всех образцов, содержащих скандий, возникает увеличивающийся парамагнитный дублет D, при приближении к температуре Нееля магнитного фазового перехода T_N, сосуществующий с малоинтенсивным сильноуширенным секстетом S, вероятно, соответствующим остаточным магнитоупорядоченным ионам Fe, у которых в ближайших позициях нет ионов Sc.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости максимальных значений сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe $B_{hf}(T)$. Мы определили температуры магнитного фазового перехода T_N в образцах $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ и определили тип и размерность магнитного взаимодействия в подсистеме железа способом, ранее использованным в наших работах [29, 38, 39]. Экспериментальная зависимость $B_{hf}(T)$ вблизи T_N была аппроксимирована расчетной кривой с использованием модели критических коэффициентов $B(T) = B_0(1 - T/T_N)^\beta$ [40]. Значение коэффициента β позволяет определить размерность магнитной решетки d, а также тип или спиновую размерность магнитного взаимодействия n (см.

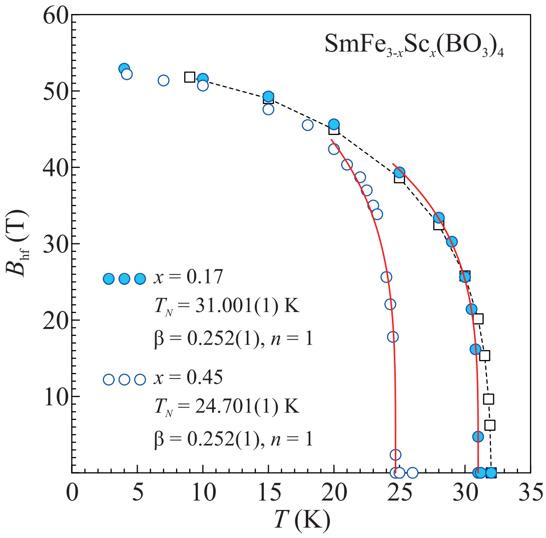

Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe $B_{\rm hf}(T)$ для образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$. Закрашенными кругами показаны экспериментальные данные для образца с $x = 0.17$, пустыми кругами – для образца с $x = 0.45$. Сплошные линии соответствуют аппроксимации методом критических коэффициентов вблизи температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода. Пустыми квадратами и пунктирной линией показана зависимость $B_{\rm hf}(T)$ для образца $SmFe_3(BO_3)_4$ [29]

табл. 3). Значение $d = 1$ соответствует одномерным магнитным цепочкам, $d = 2$ – слоистой магнитной структуре или поверхности, $d = 3$ – объемному магнитному материалу. Параметр n определяется моделью, описывающей магнитное взаимодействие в системе: 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 $d = 3$ [41, 42].

$$
\begin{aligned}
&n = 1 \text{ (модель Изинга): } H = -\Sigma J_{ij} S_i^z S_j^z;\\
&n = 2 \text{ (}XY\text{ модель): } H = -\Sigma J_{ij}(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y); \qquad (1)\\
&n = 3 \text{ (модель Гейзенберга): } H = -\Sigma J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j.
\end{aligned}
$$

Таблица 3. Значения критического коэффициента β при различных значениях параметров d и n [42]

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

Рассчитанные значения температуры Нееля T_N, критического коэффициента β, параметров d и n представлены в табл. 4. Отметим, что даже для образца $SmFe_{2.55}Sc_{0.45}(BO_3)_4$ с наибольшей концентрацией скандия определенное нами значение $T_N = 24.7$ K выше, чем значение $T_N \approx 21$ K, определенное ранее для монокристалла $SmFe_{2.8}Sc_{0.2}(BO_3)_4$ в работе [23] по данным измерения намагниченности во внешнем магнитном поле 0.1 Тл.

Таблица 4. Критические параметры магнитного упорядочения ионов Fe для образцов монокристаллов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$

x	0	0.17	0.45
T_N (K)	31.93(5)	31.001(1)	24.701(1)
β	0.343(1)	0.252(1)	0.252(1)
d	3	3	3
n	2	1	1
Model	XY	Izing	Izing

T_N – температура Нееля магнитного фазового перехода, β – критический коэффициент, n, d – параметры модели.

Из результатов нейтронной дифракции на монокристаллах $SmFe_3(BO_3)_4$ [43] 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 показывают, что при замещении части ионов Fe ионами Sc значения критического коэффициента β, характерные для XY модели описания магнитного упорядочения подсистемы ионов Fe, уменьшаются и больше соответствуют трехмерной модели Изинга.

По данным РСА при разбавлении подсистемы магнитных ионов Fe немагнитными ионами Sc большего радиуса происходит увеличение расстояний между соседними ионами железа, в первую очередь внутри геликоидальных цепочек FeO_6. В результате в магнитоупорядоченной подсистеме железа происходит ослабление обменных взаимодействий, и ориентация магнитных моментов ионов Fe может изменяться. В нашей предыдущей работе [33], посвященной соединению $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$, было высказано предположение о возможном нарушении строгой ab планарности антиферромагнитно упорядоченной подсистемы железа. Однако полученные в работе [33] и в данной работе значения параметра β с большей вероятностью указывают на значительное уменьшение угла между направлениями магнитных моментов подсистем ионов Fe и Sm. Эти изменения должны нарастать и с увеличением концентрации x ионов Sc, 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 $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$.

Полученные для образцов монокристаллов $SmFe_{3-}Sc_x(BO_3)_4$ результаты в целом хорошо согласуются с полученными нами ранее аналогичными результатами для образцов монокристаллов $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$ [33]. На рисунке 7 представ-

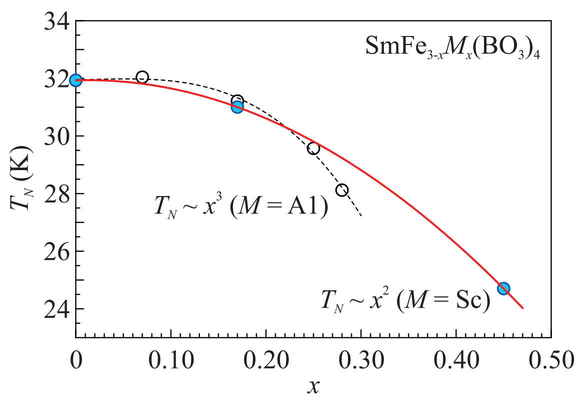

Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимости $T_N(x)$ температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода от концентрации x немагнитных ионов для образцов монокристаллов $SmFe_{3-x}M_x(BO_3)_4$ (M = Al, Sc). Значения T_N для M = Sc показаны заполненными кругами, для M = Al [33] – пустыми кругами. Сплошная линия для M = Sc, соответствующая аппроксимации полиномом второй степени $T_N(x) \sim x^2$, и пунктирная линия для M = Al, соответствующая аппроксимации полиномом третьей степени $T_N(x) \sim x^3$, приведены для наглядности

лены определенные нами значения температуры Нееля T_N для различных концентраций x ионов металлов M, частично замещающих ионы Fe в соединениях $SmFe_{3-x}M_x(BO_3)_4$ (M = Al, Sc). Зависимость $T_N(x)$ в обоих случаях имеет нелинейный характер, сплошная линия для соединений $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ является аппроксимацией полиномом второй степени, а пунктирная линия для соединений $SmFe_{3-x}Al_xBO_3)_4$ является аппроксимацией полиномом третьей степени. Похожая, но более пологая зависимость наблюдалась, например, в монокристаллах $Fe_xGa_{1-x}BO_3$ [44, 45]. Подобные зависимости температуры магнитного упорядочения обычно описываются в рамках разбавленных моделей Изинга [46–49]. Отметим, что менее резкое уменьшение значения T_N с ростом концентрации x в монокристаллах $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ по сравнению с монокристаллами $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$ является неожиданным результатом, поскольку, по данным РСА, за счет эффективного ионного радиуса скандия $r_{\text{ion}}(\text{Sc}) = 0.754$ Å, большего, чем у алюминия $r_{\text{ion}}(\text{Al}) = 0.535$ Å, сильнее увеличиваются длины обменных связей между ближайшими ионами Fe и между ближайшими ионами Fe и Sm [30].

Заключение. В работе методами МС на ядрах ^{57}Fe и рентгеноструктурного анализа исследованы образцы монокристаллов мультиферроиков $SmFe_{3-x}Sc(BO_3)_4$ ($x = 0.17, 0.45$) в интервале температур $T = 4-295$ K. Увеличение содержания скандия x приводит к возрастанию сверхтонкого мессбауэровского параметра квадрупольного расщепления Δ, что согласуется с изменением симметрии локального окружения ионов железа, обнаруженным РСА. Для всех исследованных образцов $SmFe_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ определены температуры Нееля T_N магнитного фазового перехода, тип и размерность магнитного взаимодействия подсистемы ионов железа. Установлено, что при увеличении концентрации x Sc величина T_N уменьшается нелинейно, что может быть описано в рамках разбавленных моделей Изинга, а модельное описание трехмерного магнитного взаимодействия меняется от XY типа к изинговскому.

Финансирование работы. Элементный анализ, рентгенодифракционные и мессбауэровские измерения проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение # 23-22-286), вычислительная обработка и анализ полученных экспериментальных данных выполнены в рамках государственного задания Национального исследовательского центра "Курчатовский институт". Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

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

1. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, "Сегнетомагнетики", УФН **137**, 415 (1982) [G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, Sov. Phys.-Uspekhi **25**, 475 (1982)].

2. H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics", Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
3. D.I. Khomskii, "Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity", J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
4. D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects", Physics **2**, 20 (2009).
5. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, "Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики", УФН **182**, 593 (2012) [A.P. Pyatakov and A.K. Zvezdin, Phys.-Uspekhi **55**, 557 (2012)].
6. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, "Multiferroics of spin origin", Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
7. S. Dong, J.M. Liu, S.W. Cheong, and Z. Renm, "Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology", Adv. Phys. **64**, 519 (2015).
8. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, "The evolution of multiferroics", Nat. Rev. Mater. **1**, 16046 (2016).
9. S. Luo, K. Wang, and J. Alloys, "Multiferroicity in cycloidal spiral spin magnet β-$CrPO_4$", Compd. **726**, 833 (2017).
10. A. Scaramucci, H. Shinaoka, M. V. Mostovoy, M. Muller, C. Mudry, M. Troyer, and N. A. Spaldin, "Multiferroic Magnetic Spirals Induced by Random Magnetic Exchanges", 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, "Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth ferroborates", Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
12. G.A. Peterson, D.A. Keszler, and T.A. Reynolds, "Stoichiometric, trigonal huntite borate $CeSc_3(BO_3)_4$", International Journal of Inorganic Materials **2**(1), 101 (2000).
13. S.T. Durmanov, O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E.K. Nesynov, V.L.Panyutin, Yu.P. Rudnitsky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, and V.I. Chizhikov, "Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers", Opt. Mater. **18**(2), 243 (2001).
14. A. De Backer, J.C. Garreau, I.M. Razdobreev, P. Szriftgiser, I.V. Voroshilov, V.A. Lebedev, and E.V. Stroganova, "Laser performance of new crystal Cr^{3+}:$(CeGd)Sc_3(BO_3)_4$", Opt. Commun. **222**(1–6), 351 (2003).
15. G.F. Wang, *Structure, growth, nonlinear optics, and laser properties of* $RX_3(BO_3)_4$ *(R = Y, Gd, La; X = Al, Sc),* in *Structure Property Relationships in Non-Linear Optical Crystals I. Structure and Bonding*, ed. by X.T. Wu and L. Chen (Springer, Berlin, 2012), v. 144, p. 105.
16. S. Wang, Y. Xu, T. Chen, W. Jiang, J. Liu, X. Zhang, W. Jiang, and L. Wang, "A red phosphor $LaSc_3(BO_3)_4$:Eu^{3+} with zero-thermal-quenching and high quantum efficiency for LEDs"', Chemical Engineering Journal **404**, 125912 (2021).
17. E.V. Eremin, M.S. Pavlovskiy, I.A. Gudim, V. Temerov, M. Molokeev, N.D. Andryushin, and E.V. Bogdanov, "Synthesis of $NdSc_3(BO_3)_4$ single crystals and study of its structure properties", J. Alloys Compd. **828**, 154355 (2020).
18. Е.В. Еремин, А.А. Дубровский, И.А. Гудим, В.Р. Титова, М.В. Меркулов, "Магнитные и магнитоэлектрические свойства скандобората $NdSc_3(BO_3)_4$", ФТТ **63**, 911 (2021) [E.V. Eremin, A.A. Dubrovskii, I.A. Gudim, V.R. Titova, and M.V. Merkulov, "Magnetic and Magnetoelectric Properties of Scandoborate $NdSc_3(BO_3)_4$", Phys. Solid State **63**(6), 968 (2021)].
19. 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, "Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites", J. Alloys Compd. **754**, 247 (2018).
20. Н. И. Снегирёв, А. В. Богач, И. С. Любутин, М. А. Чуев, С. В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнева, М. Б. Стругацкий, "Эволюция магнитных свойств монокристаллов бората железа при допировании галлием", Физика металлов и металловедение **124**, 141 (2023) [N. I. Snegirev, A. V. Bogach, I. S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K. A. Selezneva, and M. B. Strugatsky, "The Evolution of the Magnetic Properties of Iron Borate Single Crystals Doped with Gallium", Phys. Met. Metallogr. **124**(2), 133 (2023)].
21. Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, "Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $SmFe_3(BO_3)_4$", ЖЭТФ **138**, 226 (2010) [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, "Peculiarities in the magnetic, magnetoelectric, and magnetoelastic properties of $SmFe_3(BO_3)_4$ multiferroic", JETP **111**(2), 199 (2010)].
22. А. А. Мухин, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов, А. М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, "Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $SmFe_3(BO_3)_4$", Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011) [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, "Colossal magnetodielectric effect in

$SmFe_3(BO_3)_4$ multiferroic", JETP Lett. **93**(5), 275 (2011)].

23. И. А. Гудим, Е. В. Еремин, В. Л. Темеров, "Раствор-расплавный синтез и магнитные свойства ферробората $SmFe_{2.8}Sc_{0.2}(BO_3)_4$", Кристаллография **65**, 311 (2020) [I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, "Melt–Solution Synthesis and Magnetic Properties of $SmFe_{2.8}Sc_{0.2}(BO_3)_4$ Ferroborate", Cryst. Rep. **65**(2), 307 (2020)].
24. П. Г. Наумов, К. В. Фролов, И. С. Любутин, Е. И. Демихов, "Криостат замкнутого цикла для мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 4.2–300 K", Приборы и техника эксперимента **53**, 158 (2010) [P. G. Naumov, I. S. Lyubutin, K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, "A Closed Cycle Cryostat for Optical and Mössbauer Spectroscopy in the Temperature Range 4.2–300 K", Instruments and Experimental Techniques **53**, 770 (2010)].
25. С. С. Старчиков, К. О. Фунтов, В. А. Заяханов, К. В. Фролов, М. Г. Клёнов, И. Ю. Бондаренко, И. С. Любутин, "Модернизированный безжидкостный гелиевый криостат замкнутого цикла для мессбауэровских исследований", Приборы и техника эксперимента **3**, 130 (2023) [S. S. Starchikov, K. O. Funtov, V. A. Zayakhanov, K. V. Frolov, M. G. Klenov, I. Yu. Bondarenko, and I. S. Lyubutin, "Modernized Liquid Helium-Free Closed-Cycle Cryostat for Mössbauer Research", Instrum. Exp. Tech. **66**, 497 (2023)].
26. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, "SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting", AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
27. М. Е. Мацнев, В. С. Русаков, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (SpectrRelax) # 2023664369 от 4 июля 2023 г. Бюл. # 7 [M. E. Macnev and V. S. Rusakov, Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlya EVM (SpectrRelax) # 2023664369 ot 4 iyulya 2023 g. Byul. # 7]; https://fips.ru/EGD/c80ff56b-96ba-4f25-bae0-c44d12eaa639.
28. O. A. Alekseeva, E. S. Smirnova, K. V. Frolov, M. V. Lyubutina, I. S. Lyubutin, and I. A. Gudim, "Crystal Structure Dynamics of $RFe_3(BO_3)_4$. Single Crystals in the Temperature Range 25–500 K", Crystals **12**, 1203 (2022).
29. 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, "Crystal structure, absolute configuration and characteristic temperatures of $SmFe_3(BO_3)_4$ in the temperature range 11–400 K", Acta Crystallogr. B **78**, 3-2, 546 (2022).
30. 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, "Crystal Structure of Bismuth-Containing Samarium Iron–Aluminium Borates $Sm_{1-x}Bi_xFe_{3-y}Aly(BO_3)_4$ ($x = 0.05{-}0.07$, $y = 0{-}0.28$) in the Temperature Range of 25–500 K", Crystals **13**, 1128 (2023).
31. K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, O. A. Alekseeva, E. S. Smirnova, I. A. Verin, V. L. Temerov, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. V. Artemov, and T. V. Dmitrieva, "Dynamics of structural and magnetic phase transitions in ferroborate $YFe_3(BO_3)_4$, J. Alloys Compd. **748**, 989 (2018).
32. E. S. Smirnova, O. A. Alekseeva, A. P. Dudka, D. N. Khmelenin, K. V. Frolov, M. V. Lyubutina, I. A. Gudim, and I. S. Lyubutin, "Crystal structure and structural phase transition in bismuth-containing $HoFe_3(BO_3)_4$ in the temperature range 11–500 K", Acta Crystallogr. B **75**, 954 (2019).
33. К. В. Фролов, Е. С. Смирнова, Е. В. Сидорова, О. А. Алексеева, И. А. Гудим, "Исследование мультиферроиков $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$ ($x = 0{-}0.28$) методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии", Письма в ЖЭТФ **121**, 143 (2025) [K. V. Frolov, E. S. Smirnova, E. V. Sidorova, O. A. Alekseeva, and I. A. Gudim, "^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Study of $SmFe_{3-x}Al_x(BO_3)_4$ ($x = 0{-}0.28$) Multiferroics", JETP Lett. **121**(2), 132 (2025)].
34. P. W. Anderson, "A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion", J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 316 (1954).
35. R. A. Sack, "A contribution to the theory of the exchange narrowing of spectral lines", An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. **1**(2), 163 (1958).
36. M. Blume and J. A. Tjon, "Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment", Phys. Rev. **165**(2), 446 (1968).
37. J. K. Srivastava and R. P. Sharma, "Spin Fluctuations in a Magnetically Ordered Cr_2O_3–Fe_2O_3 System", Phys. Stat. Sol. **35**, 491 (1969).
38. 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, "Magnetic properties and structural anomalies observed in multiferroic $NdFe_3(BO_3)_4$ by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy", J. Alloy. Compd. **909**, 164747 (2022).
39. К. В. Фролов, О. А. Алексеева, И. С. Любутин, В. Ксенофонтов, Е. С. Смирнова, В. Л. Темеров, И. А. Гудим, М. В. Любутина, "Структурные и магнитные фазовые переходы в мультиферроике $HoFe_3(BO_3)_4$ по данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции", ЖЭТФ **162**, 718 (2022) [K. V. Frolov, O. A. Alekseeva, I. S. Lyubutin, V. Ksenofontov, E. S. Smirnova, V. L. Temerovd, I. A. Gudim, and M. V. Lyubutina, "Structural and Magnetic Phase Transitions in the Multiferroic $HoFe_3(BO_3)_4$ Observed by Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffraction", JETP **135**(5), 698 (2022)].

40. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971), p. 42.
41. 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.
42. 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.
43. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, and A. Vorotynov, "Determination of the magnetic structure of SmFe3(BO3)4 by neutron diffraction: comparison with other $RFe_3(BO_3)_4$ iron borates", J. Phys.: Condens. Matter **24**, 386002 (2012).
44. K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, A. Drovosekov, N. Kreines, P. Rosa, and J. Kliava, "Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals", J. Appl. Phys. **125**, 223905 (2019).
45. K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, P. Rosa, M. Gonidec, and J. Kliava, "Magnetic structure of mixed iron-gallium borate crystals: EMR and SQUID studies", J. Alloys Compd. **976**, 173105 (2024).
46. J. M. Yeomans and R. B. Stinchcombe, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, L169 (1979).
47. D. Bertrand, A. R. Fert, S. Legrand, J. P. Redoules, and M. C. Schmidt, "Neel temperatures of dilute $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ and mixed $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$ by susceptibility measurements", J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 1789 (1981).
48. N. Boccara, "Dilute Ising models: A simple theory", Phys. Lett. A **94**(3–4), 185 (1983).
49. M. Serva, "Exact and approximate solutions for the dilute Ising model", Physica A **390**(13), 2443 (2011).