Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 5, с. 366 – 376 © 2026 г. 10 марта

Магнитные свойства и эффект обменного смещения петли гистерезиса в монокристаллах бората железа, допированных ионами кобальта

Н. И. Снегирёв[+1)], *А. В. Богач*[*], *С. С. Старчиков*[+], *Е. С. Смирнова*[+], *О. А. Алексеева*[+], *И. С. Любутин*[+]

[+]*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 119333 Москва, Россия*

[*]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 января 2026 г.
После переработки 29 января 2026 г.
Принята к публикации 29 января 2026 г.

Комплекс экспериментальных методов применен для изучения структуры и свойств новых магнитоупорядоченных монокристаллов (Fe,Co)BO_3, синтезированных из раствора в высокотемпературном расплаве. Установлено, что кристаллы (Fe,Co)BO_3 изоструктурны борату железа $FeBO_3$. Показано, что даже небольшая концентрация кобальта приводит к существенному изменению магнитных свойств кристаллов по сравнению с $FeBO_3$. Наиболее выраженной особенностью кристаллов (Fe,Co)BO_3 является появление полевого и температурного гистерезиса намагниченности, а также обменного смещения петли гистерезиса. Предложен механизм формирования аномальных свойств, связанный с образованием в структуре монокристаллов (Fe,Co)BO_3 суперпарамагнитных нанокластеров, содержащих ионы кобальта.

DOI: 10.7868/S3034576626030081

1. Введение. Семейство кристаллов боратов переходных металлов $MeBO_3$ (Me = Fe, Sc, V, Co, ...) является широко известным классом соединений, которые нашли применение в различных отраслях науки и техники [1–4].

Эти кристаллы принадлежат к тригональной сингонии и изоструктурны природному минералу кальциту $CaCO_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) [1].

Наиболее известным представителем этого семейства является борат железа $FeBO_3$ – кристалл, прозрачный в видимой области и сохраняющий магнитный порядок выше комнатной температуры [1, 4]. Этот кристалл относится к слабым ферромагнетикам, в котором антиферромагнитные моменты двух подрешеток атомов железа, лежащие в базисной плоскости (001), неколлинеарны, что приводит к появлению результирующего ферромагнитного (ФМ) момента. Такой эффект обусловлен антисимметричным суперобменным взаимодействием (эффект Дзялошинского–Мория). Температура Нееля бората железа составляет $T_N = 348\,\mathrm{K}$ [1, 5].

В ряде теоретических работ показано, что монокристаллы $FeBO_3$ могут быть использованы в качестве высокоэффективных оптических элементов [6]. Кроме того, в этих кристаллах обнаружены эффекты влияния магнитной подсистемы на амплитуду и фазу продольного звука. Это позволяет применять кристаллы $FeBO_3$ в качестве магнитоакустических преобразователей [7].

Из-за малой величины ФМ момента и слабой магнитной анизотропии в базисной плоскости в кристаллах $FeBO_3$ существенным образом проявляются эффекты поверхностного магнетизма. В этой связи поверхность изометричных кристаллов бората железа может рассматриваться в качестве элемента магнитной памяти нового поколения [8].

Недавно нами было предложено использовать кристаллы $FeBO_3$ в качестве элементов адаптивной рентгеновской оптики [9]. Показано, что при воздействии внешних магнитных полей можно изменять форму и размеры кристалла за счет аномально высокой величины магнитоупругой связи [10]. Это позволяет управлять интенсивностью и угловыми параметрами рентгеновского излучения, дифрагированного от кристалла $FeBO_3$.

Наиболее важным является применение кристаллов $FeBO_3$ в качестве уникальных монохроматоров синхротронного излучения при проведении экспериментов по ядерному резонансному рассеянию [11, 12].

[1)]e-mail: niksnegir@yandex.ru

Борат железа $FeBO_3$ имеет кристаллическую структуру, аналогичную боратам галлия $GaBO_3$, индия $InBO_3$, скандия $ScBO_3$, лютеция $LuBO_3$, и может образовать с ними непрерывный ряд твердых растворов замещения [1, 4].

В настоящей работе в качестве объекта исследования мы выбрали кристаллы смешанного состава (Fe,Co)BO_3, которые ранее не были синтезированы и не изучались. Борат кобальта $CoBO_3$ изоструктурен $FeBO_3$ и принадлежит к классу слабых ферромагнетиков, его точка Нееля составляет $T_N = 53$ K [13]. Интересными особенностями $CoBO_3$ являются чрезвычайно сильные анизотропные магнитные взаимодействия и существенно большая величина спонтанной намагниченности, которая в ~ 15 раз выше, чем в борате железа [13]. Кроме того, соединения системы Co–Fe–B являются перспективными при разработке новых энергоэффективных материалов [14, 15]. Мы ожидаем, что (Fe,Co)BO_3 может обладать новыми магнитными свойствами, а изменение концентрации ионов Fe и Co позволит управлять магнитными и резонансными свойствами такого кристалла.

Целью настоящей работы является синтез монокристаллов, изучение химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств нового твердого раствора (Fe,Co)BO_3.

2. Материалы и методы. Исследованные в работе монокристаллы $FeBO_3$ и (Fe,Co)BO_3 были синтезированы из раствора в высокотемпературном расплаве. Методика синтеза была аналогична способам, описанным в работах [16, 17]. Для получения монокристаллов (Fe,Co)BO_3 в кристаллообразующую шихту вводилось небольшое количество оксида кобальта Co_2O_3 (≈ 0.1 % от общей массы шихты).

Синтезированные образцы имели вид тонких пластин, параллельных базисной плоскости (001), с почти правильной гексагональной огранкой (см. рис. 1). Характерный размер монокристаллов составлял 1–2 мм в плоскости и 20–30 мкм в толщину. На рисунке 1 представлены исследованные в работе кристаллические образцы Sample 1 и Sample 2.

Рентгенофлуоресцентный (РФлА) анализ полученных кристаллов выполнен с помощью спектрометра Orbis EDAX Micro-XRF Elemental Analyzer в режиме ускоряющего напряжения 40 кВ при токе 500 мкА. Для исследования состава образца использовалась диафрагма диаметром 1 мм. При анализе экспериментальных данных применялось программное обеспечение ORBIS Vision и EDAX Spectral.

Для рентгеноструктурного анализа (РСА) на монокристаллах получены полные массивы рентгеновских данных с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-DW с вращающимся анодом (Mo-K_α-излучение) и детектором Rigaku HyPix Arc 150°. Эксперимент выполнен при комнатной температуре. Обработка дифракционных данных проводилась с использованием программного комплекса CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction). Кристаллическая структура уточнена в программе Jana2006 в анизотропном гармоническом приближении колебаний атомов [18]. Количественные измерения отклонений формы координационных полиэдров от правильных многогранников выполнены в программе Polynator [19]. Распределение электронной плотности построено без ограничения по симметрии с помощью метода максимальной энтропии (MEM), реализованного в программе Dysnomia [20].

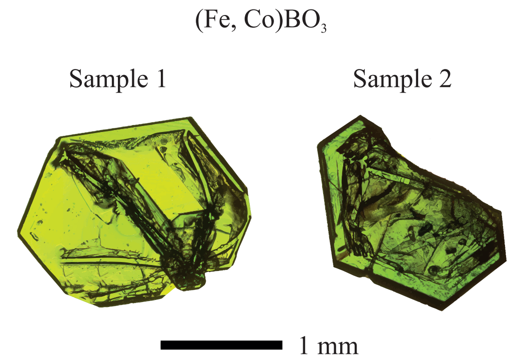

Рис. 1. (Цветной онлайн) Монокристаллы смешанного состава (Fe,Co)BO_3

Температурные и полевые зависимости намагниченности монокристаллов были измерены в широком диапазоне температур 2–400 K с помощью SQUID-магнетометра Quantum Design MPMS XL-5. Измерение температурных зависимостей намагниченности проводились с предварительным охлаждением в нулевом магнитном поле (*zero field cooling*, ZFC), с последующим нагревом во внешнем магнитном поле 100 Э и охлаждении в этом же магнитном поле (*field cooling*, FC). Измерения полевых зависимостей намагниченности также проводились с предварительным охлаждением в нулевом магнитном поле от T_N.

Для исследований методом ядерного гамма-резонанса на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре был использован мессбауэровский спектрометр MS-2020 с синхронно движущимися резонансным сцинтилляционным детектором и радионуклидным источником ^{57}Co(Rh). Резонансный детектор обладает высокой селективностью к гамма-квантам резонансной частоты. Измерения проводились в геометрии пропускания на поликристаллическом образце. Изомерные сдвиги рассчитаны относительно стандартной фольги α-Fe. Для обработки

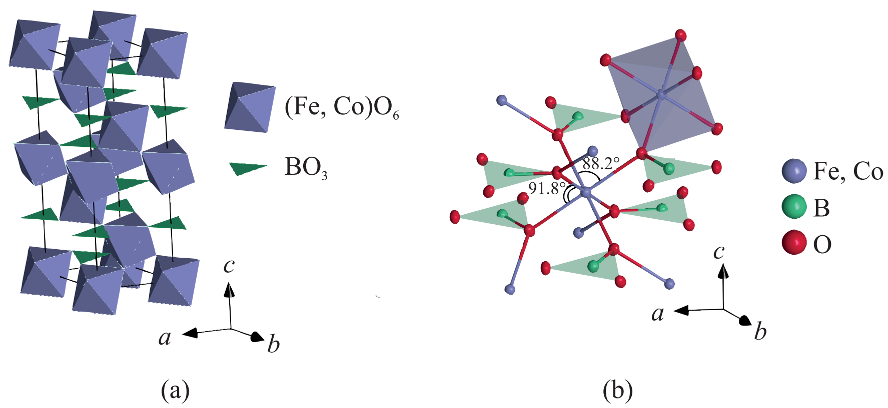

Рис. 2. (Цветной онлайн) Общий вид структуры кристалла $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$. На рисунке (a) показаны кислородные октаэдры (Fe,Co)O_6 и треугольники BO_3 в элементарной ячейке. На рисунке (b) показано взаимное ближайшее окружение атомов (Fe,Co) и B в структуре

и анализа спектров использовалась программа SpectrRelax [21].

3. Результаты и их обсуждение.

3.1. Химический состав и кристаллическая структура образцов. Количественное содержание ионов Fe и Co в структуре двух синтезированных кристаллов было изучено с помощью РФлА. Спектры РФлА для Sample 1 и Sample 2 представлены в Приложении.

Из интенсивности спектральных линий Fe-K_α и Co-K_β (с учетом FP-коррекции), были определены соотношения $\frac{M(\mathrm{Co})}{(M(\mathrm{Fe})+M(\mathrm{Co}))}$, которые составили 1.85 % для Sample 1 и 1.95 % для Sample 2. Среднее значение для серии образцов, полученных в ходе кристаллизации, составило 1.92 %, следовательно, стехиометрическую формулу полученных кристаллов можно приближенно записать как $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$. Тем не менее, как показано ниже, поведение этих двух образцов во внешних магнитных полях различается.

Как указывалось выше, кристаллы $FeBO_3$ и $CoBO_3$ изоструктурны. В этой связи, при проведении РСА-анализа мы исходили из предположения, что борат железа при допировании ионами кобальта образует твердый раствор замещения, также изоструктурный исходным фазам. Уточнение кристаллической структуры проводилось в тригональной пространственной группе $R\bar{3}c$, а для уточнения структурной модели использовались относительные координаты атомов в борате железа $FeBO_3$.

Дифракционные картины кристалла (Fe,Co)BO_3 в трех взаимно перпендикулярных плоскостях $0kl$, $h0l$ и $hk0$ представлены в Приложении. В выбранной элементарной ячейке удалось проиндицировать более 95 % дифракционных отражений, что говорит о высокой степени монокристалличности образцов, отсутствии побочных кристаллических фаз, двойникования или сверхструктуры.

Здесь отметим, что Fe и Co имеют близкие атомные номера и ионные радиусы (которые составляют 0.064 и 0.061 нм для Fe^{3+} и Co^{3+} в октаэдрическом окружении соответственно), что затрудняет обнаружение Co в малых концентрациях методом РСА. Поэтому для уточнения кристаллической структуры, при оценке заселенности атомной позиции (6b) использовалось среднее значение относительной концентрации атомов Fe и Co, полученное из РФлА-анализа: 0.98 (для Fe) и 0.02 (для Co). Установлены параметры тригональной элементарной ячейки монокристалла $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$: $a = 4.627(1)$ Å, $c = 14.484(6)$ Å.

Результаты уточнения кристаллической структуры (Fe,Co)BO_3, а также их сравнение с параметрами для монокристаллов $FeBO_3$, представлены в Приложении.

В структуре $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$ (см. рис. 2) все металлические ионы находятся в кристаллографической позиции (6b), атомы бора находятся в позиции (6a) и атомы кислорода – в позиции (18e). Атомы кислорода образуют октаэдрическое окружение вокруг атомов (Fe,Co) и равносторонние треугольники, параллельные плоскости ab, вокруг атомов бора. Призмы (Fe,Co)O_6 соединяются между собой и с треугольниками BO_3 вершинами. Слои октаэдров (Fe,Co)O_6 чередуются в направлении [001] со слоями треугольников BO_3 (рис. 2).

Было установлено, что распределение электронной плотности, полученное методом максимальной энтропии, аналогично распределению, полученному ранее для кристаллов $FeBO_3$ [12]. Не наблюдается

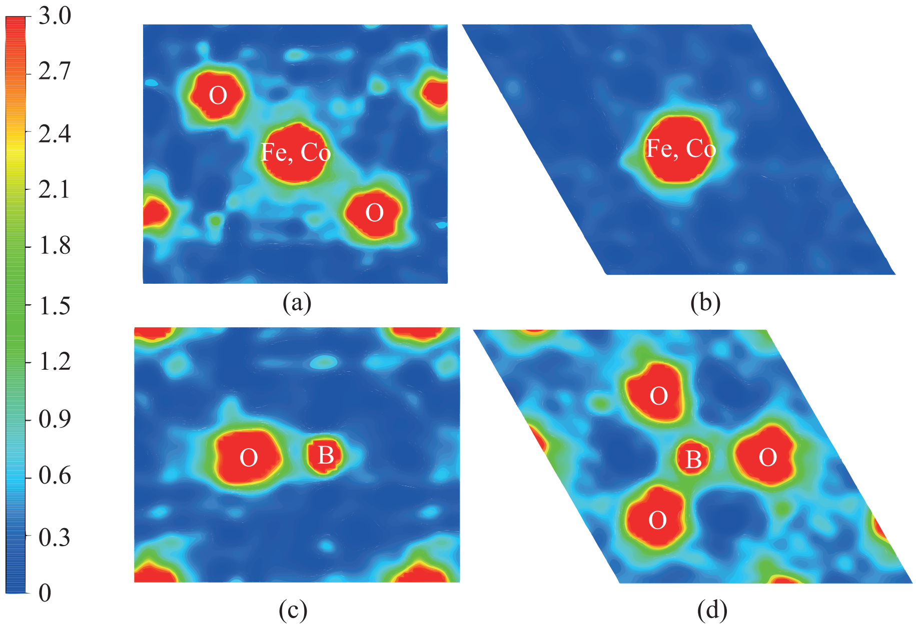

Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение электронной плотности (MEM) в структуре $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$. Построены сечения через атомы (Fe,Co) и B в плоскостях $(-11\,10\,0)$ и $(1\,-1\,0)$, параллельных направлению [001] (a), (c) и сечения через атомы (Fe,Co) и B в плоскостях, перпендикулярных направлению [001] (b), (d). Распределение электронной плотности показано цветовой палитрой (см. шкалу слева, здесь красный цвет соответствует максимальной плотности – 3 Å^{-3}, синий – равной нулю)

заметного разупорядочения электронной плотности вблизи атомных позиций, связанного с включением в структуру атомов Co (см. рис. 3). Низкие значения заключительных факторов уточнения и остаточной электронной плотности подтверждают высокое качество кристаллов.

3.2. Мессбауэровская спектроскопия. Для мессбауэровских исследований монокристаллы $FeBO_3$ и $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$ перетирались в порошок. Мессбауэровские спектры поликристаллических образцов, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 4.

Мессбауэровские спектры образцов $FeBO_3$ и $(Fe,Co)BO_3$ представляют собой секстеты с узкими резонансными линиями. Полученные из модельной обработки спектров значения изомерного сдвига $\delta = 0.392(1)$ мм/с одинаковы для $FeBO_3$ и $(Fe,Co)BO_3$. Значения константы квадрупольного взаимодействия близки и составляют $q = -0.187(1)$ мм/с для $FeBO_3$ и $q = -0.188(1)$ мм/с для $(Fe,Co)BO_3$. Однако величины сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах железа в $(Fe,Co)BO_3$ немного ниже, чем для кристалла $FeBO_3$ ($H_{hf} = 330.90(3)$ кЭ и $H_{hf} = 333.08(3)$ кЭ соответственно). Это косвенно свидетельствует о небольшом увеличении эффективного расстояния между атомами железа в кристаллах смешанного состава $(Fe,Co)BO_3$, что является следствием изоморфного замещения ионов Fe^{3+} на ионы Co^{3+}.

3.3. Измерения намагниченности. На рисунке 5 представлены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для монокристаллов $(Fe_{1-x}Co_x)BO_3$ Sample 1 и Sample 2, в которых концентрация кобальта x немного отличается. При температурах вблизи комнатной (зеленая линия на рис. 5) намагниченность резко увеличивается в слабых магнитных полях, а затем следует небольшой линейный рост в сильных магнитных полях (см. также [22]). Величина спонтанной намагниченности при комнатной температуре составляет для $(Fe,Co)BO_3$ около 2 эме/г (Sample 1 и Sample 2), что несколько ниже, чем в $FeBO_3$, где она составляет 2.3 эме/г. Петли гистерезиса не наблюдаются. Однако при низких температурах поведение намагниченности для разных образцов существенно отличается. В образцах с кобальтом появляется выраженный гистерезис в слабых полях, причем формы петель сильно искривлены. Наличие гистерезиса и сложной формы петель гистерезиса не характерно для $FeBO_3$ (см. рис. 5).

Кроме того, в образцах с кобальтом наблюдается смещение петли гистерезиса влево по оси магнитного поля. Как видно на рис. 6, это смещение наиболее выражено при $T = 2$ К, когда сдвиг петли (т.е.

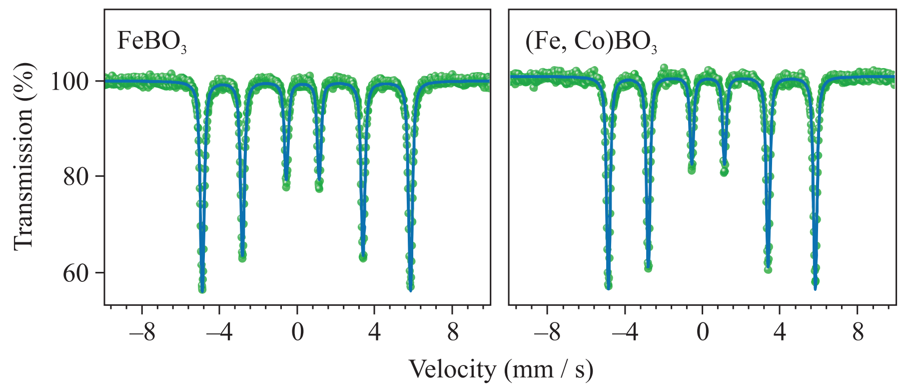

Рис. 4. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe поликристаллических образцов $FeBO_3$ (слева) и (Fe,Co)BO_3 (справа), измеренные при температуре $T = 298$ K. Зеленые точки – экспериментальные данные. Синяя огибающая линия – результат моделирования

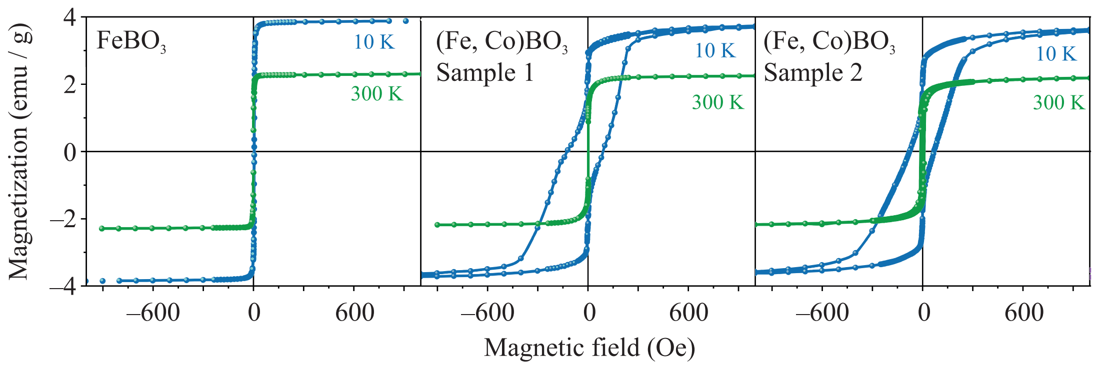

Рис. 5. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности кристаллов $FeBO_3$ и (Fe,Co)BO_3 при $T = 300$ K (зеленые символы) и $T = 10$ K (синие символы)

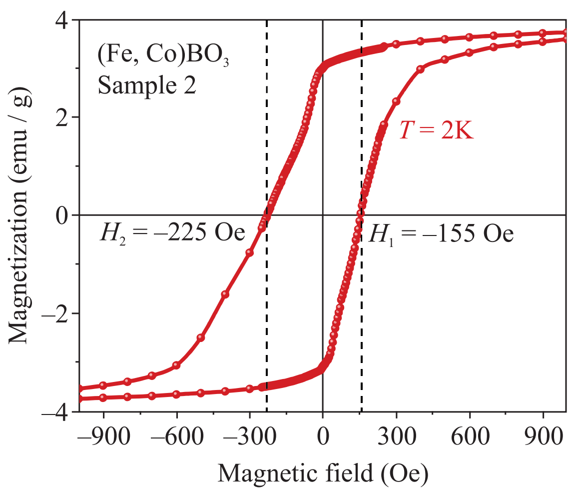

Рис. 6. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности кристалла (Fe,Co)BO_3 при $T = 2$ K

разница значений H_1 и H_2) достигает 70 Э. Такое поведение намагниченности получило название эффекта "обменного смещения", который может наблюдаться в неоднородных системах с контактирующими ФМ и АФМ подсистемами. В частности, этот эффект был впервые обнаружен на порошке окисленного Co, представляющего собой частицы ФМ Co, покрытые тонким слоем АФМ CoO [23]. Смещение петли гистерезиса также наблюдалось для различных гетероструктур, на границе раздела ферромагнетика и антиферромагнетика.

Обменный сдвиг объясняется тем, что на некоторых участках границы раздела между ФМ- и АФМ-фазами магнитные моменты одной из подрешеток АФМ-фазы коллинеарно упорядочены с моментами ФМ-фазы. При этом они создают эффективное магнитное поле, которое действует на ФМ подсистему в дополнение к внешнему [24].

В случае монокристаллов (Fe,Co)BO_3, данный эффект можно объяснить следующим образом. Авторами работы [25] в результате моделирования показано, что в тригональных боратах, к которым относится и (Fe,Co)BO_3, примесные атомы при изоморфном замещении имеют тенденцию к образованию нанокластеров. В свою очередь, авторы [26] описывают эффект обменного смещения в антиферромагнетике, содержащем ФМ кластеры.

Ионы кобальта Co^{3+} в высокоспиновом состоянии ($3d^6$), обладают меньшим магнитным моментом ($4.90\,\mu_B$), чем ионы железа Fe^{3+} ($3d^5$) – $5.92\,\mu_B$. Однако борат кобальта $CoBO_3$ имеет величину спонтанной намагниченности в ~ 15 раз большую, чем борат железа $FeBO_3$ [13].

Оба кристалла являются слабыми ферромагнетиками, в которых "слабый" ФМ момент (в плоскости легкого намагничивания) образуется из-за скоса подрешеток вследствие антисимметричного суперобменного взаимодействия. Сравнительно большой результирующий ФМ момент в борате кобальта можно объяснить существенно большим углом скоса магнитных моментов подрешеток в $CoBO_3$ по сравнению с $FeBO_3$. Это и приводит к образованию результирующего ФМ момента в локальных областях кристалла.

Можно предположить, что магнитная система $(Fe,Co)BO_3$ представляет собой основную матрицу из АФМ упорядоченных подрешеток Fe^{3+} (с малым скосом моментов подрешеток Fe) и включенные в нее нанокластеры из магнитных подрешеток Co^{3+}, которые, ввиду большего скоса, можно уподобить "ферромагнетику". Взаимодействие двух подобных подсистем в процессе намагничивания монокристалла может привести к эффекту обменного смещения петли гистерезиса, который и наблюдается в эксперименте.

На рисунке 7 показаны температурные зависимости намагниченности трех кристаллов $FeBO_3$ и $(Fe,Co)BO_3$ (Sample 1 и Sample 2), измеренные с предварительным охлаждением в нулевом магнитном поле (ZFC), в режиме нагрева во внешнем магнитном поле 100 Э и последующим охлаждением в этом же магнитном поле (FC).

Видно, что для кристалла $FeBO_3$ кривые ZFC и FC идентичны. Однако, для кристаллов $(Fe,Co)BO_3$ (Sample 1 и Sample 2) прослеживается различное поведение для кривых, полученных в режимах ZFC и FC. После охлаждения в нулевом магнитном поле, при нагреве в магнитном поле 100 Э намагниченность кристаллов с кобальтом вначале довольно резко растет (от ~ 1.5 до ~ 3 эме/г) до температуры $T \approx 70$ K, а затем начинает уменьшаться и обращается в ноль в точке Нееля $T_N \approx 350$ K.

Это можно объяснить, если представить, что предполагаемые нанокластеры ионов Co^{3+} ведут себя подобно суперпарамагнитным наночастицам. Такой подход рассматривается, в частности, в работе [27]. В суперпарамагнитных наночастицах максимум намагниченности соответствует температуре блокирования T_b. Можно предположить, что в кристаллах $(Fe,Co)BO_3$ суперпарамагнитные свойства проявляют нанокластеры ионов Co, которые находятся

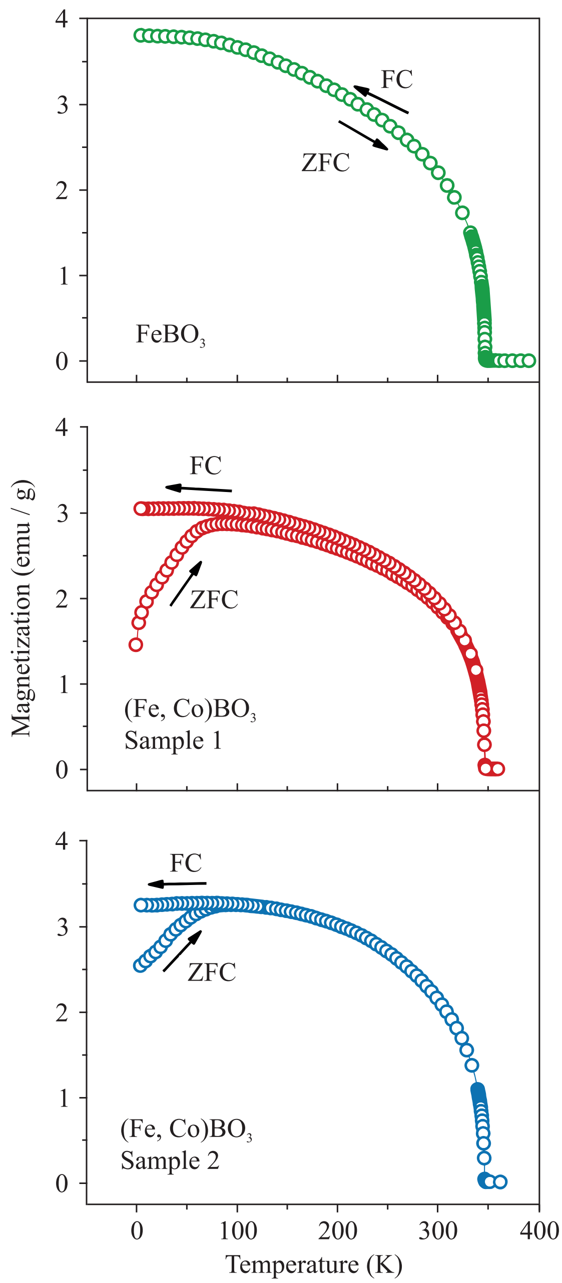

Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности кристаллов $FeBO_3$, а также $(Fe,Co)BO_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах ZFC и FC

в окружении основной матрицы $FeBO_3$. Максимум на кривой ZFC соответствует температуре блокирования $T_b = 70$ K нанокластеров $CoBO_3$.

Здесь необходимо отметить, что для кристалла $CoBO_3$ значение T_N существенно ниже, чем для $FeBO_3$, и составляет около 53 K. При этом влияние предполагаемых нанокластеров $CoBO_3$ на магнитные свойства кристаллов $(Fe,Co)BO_3$ наблюдается и при более высоких температурах. Поэтому можно заключить, что основная матрица $FeBO_3$ индуцирует наведенный магнитный порядок в нанокластерах $CoBO_3$ (“подмагничивает” их).

Как видно на рис. 7, при охлаждении в магнитном поле 100 Э от $T = 370$ K (режим FC) намагниченность монотонно растет для всех трех кристаллов. В этом случае с понижением температуры тепловые флуктуации магнитных моментов в нанокластерах подавляются, а внешнее магнитное поле стабилизирует моменты вдоль некоторого преимущественного направления. Соответственно, перегибов на кривой FC от T_N до низких температур не наблюдается. Значение намагниченности, экстраполированное к 0 K, в кристаллах (Fe,Co)BO_3 заметно ниже (~ 3.15 эме/г), чем в $FeBO_3$ (3.9 эме/г).

4. Заключение. В данной работе установлено, что атомная структура монокристаллов бората железа, допированных кобальтом (Fe,Co)BO_3, описывается пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$. Низкие значения заключительных факторов уточнения и остаточной электронной плотности подтверждают высокое качество кристаллов и низкую степень локального разупорядочения.

Несмотря на низкое содержание кобальта, измерения намагниченности обнаружили в кристаллах (Fe,Co)BO_3 ряд аномальных магнитных свойств, нехарактерных для бората железа $FeBO_3$. В частности, установлено появление полевого и температурного гистерезиса намагниченности и локальных максимумов на кривых намагничивания во внешнем магнитном поле. Также обнаружен эффект обменного смещения петель гистерезиса, который может наблюдаться в гетероструктурах на границе раздела ферромагнетика и антиферромагнетика. Предложен механизм формирования аномальных свойств, связанный с присутствием в структуре монокристаллов (Fe,Co)BO_3 суперпарамагнитных нанокластеров, содержащих ионы кобальта, которые при низкой температуре проявляют ФМ свойства.

Авторы признательны Н. В. Казак и В. Е. Дмитриенко за продуктивное обсуждение результатов исследования.

Приложение

(См. рис. 1А, 2А, табл. 1А, 2А в конце статьи.)

Финансирование работы. Работа проведена в рамках выполнения государственного задания Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” в части синтеза экспериментальных образцов, рентгенофлуоресцентных, рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований, с использованием оборудования центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники при поддержке Министерства науки и высшего образования России.

Измерения намагниченности проведены в рамках выполнения государственного задания Института общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук.

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

1. R. Diehl, W. Jantz, B. I. Nolang, and W. Wettling, “Growth and properties of iron borate, $FeBO_3$”, Curr. Top. Mater. Sci. **11**, 241 (1984).
2. Н. И. Снегирёв, И. С. Любутин, С. В. Ягупов, А. Г. Куликов, В. В. Артёмов, Ю. А. Могиленец, М. Б. Стругацкий, “Образование новых кристаллических фаз при высокотемпературном отжиге бората железа $FeBO_3$ в различных газовых средах”, Письма в ЖЭТФ **112**, 374 (2020) [N. I. Snegirev, I. S. Lyubutin, S. V. Yagupov, A. G. Kulikov, V. V. Artemov, Y. A. Mogilenec, and M. B. Strugatsky, “Formation of new crystalline phases upon high-temperature annealing of iron borate $FeBO_3$ in different gas media”, JETP Lett.**112**, 352 (2020)].
3. Н. И. Снегирёв, М. А. Чуев, И. С. Любутин, С. С. Старчиков, С. В. Ягупов, М. Б. Стругацкий, “Влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мессбауэровских спектрах монокристаллов бората железа $FeBO_3$”, Письма в ЖЭТФ **117**, 770 (2023) [N. I. Snegirev, M. A. Chuev, I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, S. V. Yagupov, and M. B. Strugatsky, “Influence of the magnetic domain structure on polarization effects in the mossbauer spectra of iron borate $FeBO_3$ single crystals”, JETP Lett. **117**, 769 (2023)].
4. С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, Н. В. Казак, И. С. Эдельман, В. А. Гавричков, “Слабый ферромагнетик борат железа $FeBO_3$. Классический объект для магнетизма и современное состояние исследований”, ЖЭТФ **158**, 184 (2020) [S. G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, N. V. Kazak, I. S. Edelman, and V. A. Gavrichkov, “Weak antiferromagnet iron borate $FeBO_3$. Classical object for magnetism and the state of the art”, JETP **131**, 177 (2020)].
5. В. Е. Зубов, А. Д. Кудаков, Д. А. Булатов, М. Б. Стругацкий, С. В. Ягупов, “Эффект фарадея в $FeBO_3$, обусловленный компонентой намагниченности параллельной оси С3”, Письма в ЖЭТФ **116**, 387 (2022) [V. E. Zubov, A. D. Kudakov, D. A. Bulatov, M. B. Strugatskii, and S. V. Yagupov, “Faraday effect in $FeBO_3$ caused by the magnetization component parallel to the C3 axis”, JETP Lett. **116**, 394 (2022)].
6. S. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu, C.-E. Yang, and S. Yin, “Band structure of $FeBO_3$: implications for tailoring the

band gap of nanoparticles", Appl. Phys. Lett. **91**, 253115 (2007).

7. М. Б. Стругацкий, "Изометричные монокристаллы бората железа: магнитные и магнитоакустические эффекты", Дисс. докт. физ.-мат. наук (Таврический Национальный Университет им. В. И. Вернадского, Симферополь, 2008) [M. Strugatsky, "Isometric iron borate single crystals: magnetic and magnetoacoustic effects" (V. I. Vernadsky Taurida National University, Simferopol, 2008)].
8. M. Strugatsky, K. Seleznyova, V. Zubov, and J. Kliava, "New insight in the nature of surface magnetic anisotropy in iron borate", Surf. Sci. **668**, 80 (2018).
9. N. Snegirev, A. Kulikov, I. S. Lyubutin, S. Yagupov, M. Lyubutina, and M. Strugatsky, "Magnetic field control of structural perfection and diffraction properties of $FeBO_3$ single crystals", Cryst. Growth Des. **23**, 5883 (2023).
10. M. H. Seavey, "Acoustic resonance in the easy-plane weak ferromagnets alpha–Fe_2O_3 and $FeBO_3$", Solid State Commun. **10**, 219 (1972).
11. V. Potapkin, A. I. Chumakov, G. V. Smirnov, J. P. Celse, R. Ruffer, C. McCammon, and L. Dubrovinsky, "The ^{57}Fe synchrotron Mössbauer source at the ESRF", J. Synchrotron Radiat. **19**, 559 (2012).
12. I. S. Lyubutin, N. I. Snegirev, M. A. Chuev, S. S. Starchikov, E. S. Smirnova, M. V. Lyubutina, S. V. Yagupov, M. B. Strugatsky, and O. A. Alekseeva, "Magnetic and electric hyperfine parameters of antiferromagnet $FeBO_3$ intended for monochromatization of synchrotron radiation", J. Alloys Compd. **906**, 164348 (2022).
13. М. Л. Афанасьев, А. Д. Балаев, А. Д. Васильев, Д. А. Великанов, С. Г. Овчинников, Г. А. Петраковский, В. В. Руденко, "Новый магнитоупорядоченный кристалл $CoBO_3$", Письма в ЖЭТФ **74**, 86 (2001) [M. L. Afanas'ev, A. D. Balaev, A. D. Vasil'ev, D. A. Velikanov, S. G. Ovchinnikov, G. A. Petrakovskii, and V. V. Rudenko, "New magnetically ordered $CoBO_3$ crystal", JETP Lett. **74**, 82 (2001)].
14. Z. Wu, D. Nie, M. Song, T. Jiao, G. Fu, and X. Liu, "Facile synthesis of Co–Fe–B–P nanochains as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water-splitting", Nanoscale **11**, 7506 (2019).
15. T. Kubota, T. Daibou, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, "Tunneling spin polarization and magnetic properties of Co–Fe–B alloys and their dependence on boron content", Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L250 (2007).
16. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenec, N. Snegirev, N. V. Marchenkov, A. G. Kulikov, Y. A. Eliovich, K. V. Frolov, Y. L. Ogarkova, and I. S. Lyubutin, "Development of a synthesis technique and characterization of high-quality iron borate $FeBO_3$ single crystals for applications in synchrotron technologies of a new generation", Cryst. Growth Des. **18**, 7435 (2018).
17. E. S. Smirnova, N. I. Snegirev, I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, V. V. Artemov, M. V. Lyubutina, S. V. Yagupov, M. B. Strugatsky, Y. A. Mogilenec, K. A. Seleznyova, and O. A. Alekseeva, "Flux growth,structure refinement and mossbauer studies of $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ single crystals", Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. **76**, 1100 (2020).
18. V. Petricek, M. Dusek, and L .Palatinus, "Crystallographic computing system Jana2006: general features", Zeitschrift Fur Krist. **229**, 345 (2014).
19. L. Link and R. Niewa, "Polynator: a tool to identify and quantitatively evaluate polyhedra and other shapes in crystal structures", J. Appl. Crystallogr. **56**, 1855 (2023).
20. K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, "Dysnomia,a computer program for maximum-entropy method (MEM) analysis and its performance in the mem-based pattern fitting", Powder Diffr. **28**, 184 (2013).
21. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, "SpectrRelax: an application for mossbauer spectra modeling and fitting", AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
22. 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, Y. 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**, 133 (2023)].
23. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, "New magnetic anisotropy", Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
24. M. Kiwi, "Exchange bias theory", J. Magn. Magn. Mater. **234**, 584 (2001).
25. K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov, Y. 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).
26. М. Л. Панкратова, А. С. Ковалев, "Эффект обменного смещения в антиферромагнетике, содержащем ферромагнитные кластеры", Физика низких температур **44**, 1485 (2018) [M. L. Pankratova and A. S. Kovalev, "Exchange bias effect in antiferromagnets containing ferromagnetic clusters", Low Temp. Phys. **44**, 1161 (2018)].
27. J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine-particle systems* in *Advances in Chemical Physics*, ed. by I. Prigogine and S. A. Rice (John Wiley & Sons, Ltd, USA, 1997), v. 98, p. 283.

Таблица 1A. Подробности рентгенодифракционных экспериментов и статистические параметры уточнения

Crystal data	
Chemical formula	$Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$
M_r	114.7
Crystal system, space group	Trigonal, $R\bar{3}c$
Temperature (K)	293
a, c (Å)	4.6268 (10), 14.484 (6)
V (Å^3)	268.53 (14)
Z	6
D_x (Mg m^{-3})	4.256
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	8.05
Crystal shape	Irregular
Colour	Yellow-green
Crystal size (mm)	$0.32 \times 0.16 \times 0.05$
Data collection	
Diffractometer	XtaLAB Synergy R,DW system, HyPix-Arc 150
Scan method	ω scans
Absorption correction	Numerical absorption correction based on gaussian integration over a multifaceted crystal model; Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.182, 0.902
# of measured, independent and observed $[I > 3\sigma(I)]$ reflections	35208, 585, 566
R_{int}	0.070
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ (Å^{-1})	1.322
Refinement	
Refinement on	F^2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.020,0.065,1.06
# of reflections	585
# of parameters	11
Weighting scheme	$w = 1/(\sigma^2(I) + 0.0031360001I^2)$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å^{-3})	1.28, −1.21

Таблица 2A. Основные значения длины связей (Å) и углов (°) в структуре $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$ и структуре $FeBO_3$, полученные с использованием разных дифрактометров. Здесь Me = Fe для $FeBO_3$ и Me = (Fe,Co) для $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$

	$Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$ (Synergy-DW)	$FeBO_3$ [17] (Xcalibur EOS S2)	$FeBO_3$ [12] (Synergy-DW)
B–O	1.3802(9)	1.3789(10)	1.3793(3)
Me–O	2.0277(10)	2.0254(11)	2.0265(4)
Me–B	2.9313(6)	2.9280(6)	2.9294(6)
Me–Me	3.6004(7)	3.5968(8)	3.5984(7)
O···O (edges of MeO_6 octahedra)	2.9124(8), 2.8221(6)	2.9097(9), 2.8184(10)	2.9109(9), 2.8201(6)
O–Me–O φ_1	88.196(12)	88.17(3)	88.184(13)
O–Me–O φ_2	91.804(12)	91.83(3)	91.816(14)

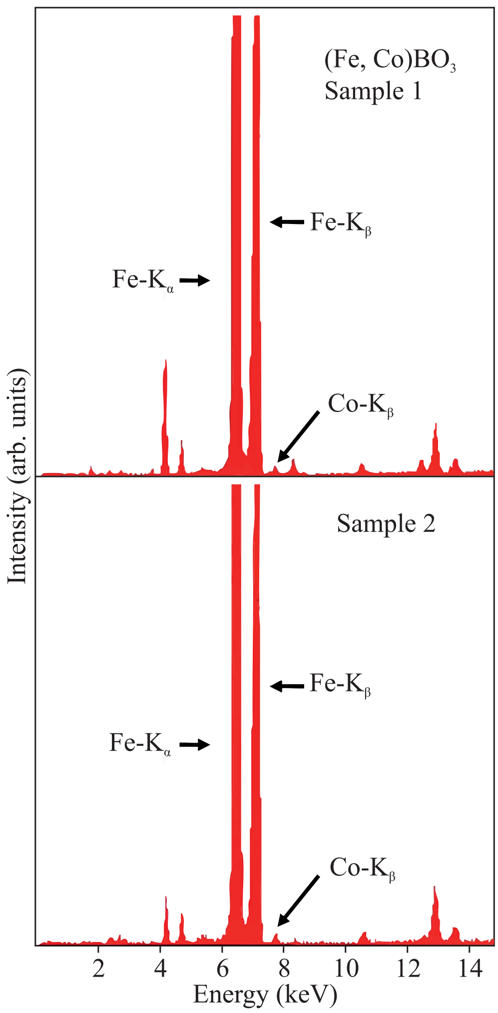

Рис. 1A. (Цветной онлайн) Рентгенофлуоресцентные спектры монокристаллов (FeCo)BO$_3$: Sample 1 (вверху), Sample 2 (внизу)

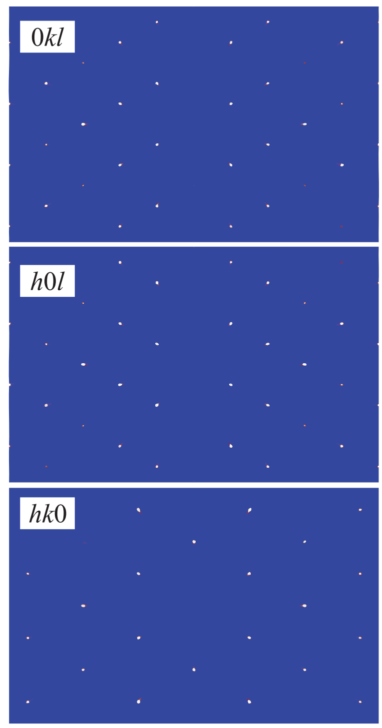

Рис. 2A. (Цветной онлайн) Дифракционные картины кристалла $Fe_{0.98}Co_{0.02}BO_3$ от плоскостей $0kl$, $h0l$, $hk0$