

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОДРЕШЕТКЕ Fe В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ RFeO₃

А. К. Овсяников*, О. В. Усманов, И. А. Зобкало, М. Х. Юзвюк

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2024 г.,

после переработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Методом неупругого рассеяния нейтронов были проведены измерения дисперсионных кривых в редкоземельных ортоферритах RFeO₃ (R = Tb, Dy, Ho, Yb). Получены величины обменных взаимодействий в подсистеме Fe для двух координационных сфер. Для этих же соединений выполнены рентгеноструктурные исследования. Показано, что зависимость величины обменных взаимодействий от типа редкоземельного иона коррелирует с зависимостью температуры спин-ориентационных переходов. При этом отсутствует какая-либо зависимость от «размерных» параметров системы, таких как радиус редкоземельного иона, длина связи Fe–O–Fe и угол наклона кислородных октаэдров.

Статья представлена в рамках публикации материалов международного симпозиума «Спиновые волны-2024» («Spin Waves-2024»), Саратов, август 2024 г.

DOI: 10.31857/S0044451025030095

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к редкоземельным ферритам RFeO₃ (R = редкоземельные элементы) возродился в последнее время как к потенциальному источнику мультиферроичных материалов, т.е. материалов, которые обладают одновременно двумя или более типами упорядочения, например (анти)ферромагнитным и сегнетоэлектрическим (FE) [1–3]. Соединения RFeO₃ упорядочиваются в структуру искаженного перовскита с пространственной группой *Pnma* (№ 62), при этом орторомбическая структура *Pnma* образуется в результате противофазного наклона соседних октаэдров FeO₆. Магнитные свойства семейства RFeO₃ обусловлены, главным образом, сочетанием обменного взаимодействия с антисимметричным взаимодействием Дзялошинского–Мория. Температура Нееля в зависимости от редкоземельного иона находится в диапазоне $T_N = 623\text{--}735$ К [4]. Ниже этой температуры подсистема 3*d*-ионов

упорядочивается в почти коллинеарную антиферромагнитную фазу Г4 с небольшим скосом магнитных моментов подрешетки Fe³⁺, что приводит к слабому ферромагнетизму в этой фазе. При дальнейшем понижении температуры в системе происходят магнитные ориентационные переходы, количество, последовательность и само наличие которых также связано с типом редкоземельного иона. Ориентационные переходы возникают в кристаллах с магнитоактивными ионами R³⁺, магнитные моменты которых могут взаимодействовать со спинами Fe³⁺. Роль взаимодействия Fe–R повышается с понижением температуры, и при определенных температурах T_{SR} происходят ориентационные спиновые переходы, т.е. направление сильной антиферромагнитной компоненты меняется. В рамках последних теоретических моделей спин-переориентационные переходы могут быть обусловлены сложным механизмом, который является результатом конкуренции взаимодействия 4*f*–3*d*, второго и четвертого порядков спиновой анизотропии 3*d*-подрешетки и кристаллического поля на редкоземельных 4*f*-ионах [5]. Наиболее часто с понижением температуры встречается переход Г4 → Г2. К примеру, в LuFeO₃ с немагнит-

* E-mail: ovsianikov_ak@pnpi.nrcki.ru

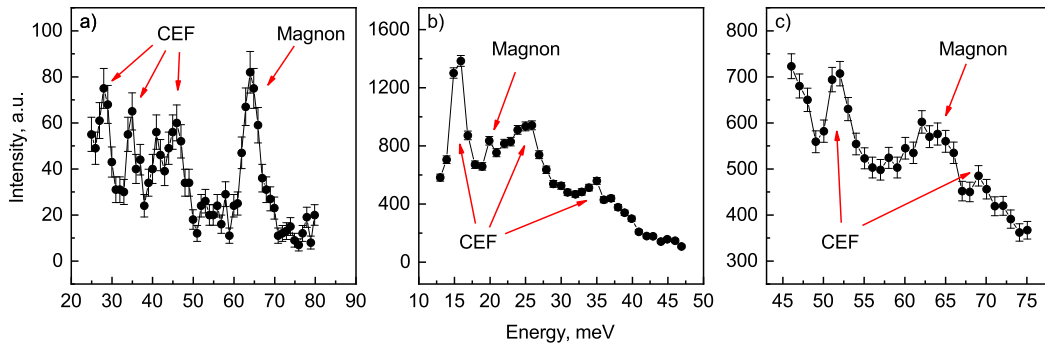


Рис. 1. Результаты сканирования методом неупругого рассеяния нейтронов для соединений HoFeO₃ при $\mathbf{q}=[1.5\ 0\ 5]$ (a), TbFeO₃ при $\mathbf{q}=[2.9\ 0\ 3]$ (b) и DyFeO₃ при $\mathbf{q}=[0\ 2.4\ 5]$ (c). Стрелками указаны пики, соответствующие магнонам и уровням КЭП

ным редкоземельным ионом спин-ориентационные переходы отсутствуют [6], а в HoFeO₃ магнитные моменты сначала при температуре $T_{SR1} = 52$ К поворачиваются в плоскости *ac* и образуется антиферромагнитная фаза Г1, а при $T_{SR2} = 35$ К основная компонента упорядочивается уже вдоль оси *b* и реализуется фаза Г2 также со слабоферромагнитной компонентой [7]. Диапазон температур ориентационных переходов в редкоземельных ортоферритах T_{SR1} варьируется от 480 К до 7 К, а T_{SR2} — от 35 К до 3 К; часть переходов идет через смешанную фазу Г4 + Г2 [8]. Собственное магнитное упорядочение в подсистеме редкоземельных ионов возникает при температурах ниже $T_{NR} \approx 10$ К, тогда как поляризация этой подсистемы упорядоченной железной подрешеткой наблюдается при гораздо более высоких температурах. Когда подсистема R³⁺ поляризована, симметрия ее упорядочения соответствует симметрии, описывающей спиновую структуру ионов Fe³⁺. Например, в фазах Г4 и Г2, где подрешетка Fe³⁺ имеет ферромагнитный слабый момент, подрешетка R³⁺ также будет иметь поляризованный слабый момент, который либо параллелен, либо антипараллелен намагниченности подрешетки Fe³⁺. Для кристаллов с антипараллельным расположением (R = Nd, Sm, Er и Tm) температурная зависимость момента R³⁺ приводит к точке компенсации [9], т. е. к ситуации, когда слабый момент R³⁺ в точности компенсирует момент Fe³⁺. Такое разнообразие числа и температур спин-ориентационных переходов свидетельствует о тонком энергетическом балансе в системе, где смена редкоземельного иона приводит к изменению этого энергетического баланса и изменению магнитных свойств. Таким образом, редкоземельные ортоферриты являются хорошими

кандидатами для изучения взаимодействий как внутри системы 3*d*-ионов, так и взаимодействий между 3*d*- и 4*f*-элементами [6, 10]. В то же время редкоземельные ортоферриты представляют собой материалы с возможностью потенциального применения в различных областях техники, в том числе в солнечной энергетике, где в последнее время стали популярными многослойные элементы со слоем перовскита. Максимальный теоретический КПД таких ячеек может достигать 40% в диапазоне ширины запрещенной зоны 1.5–2.1 эВ [11]. В большинстве работ, посвященных таким многослойным ячейкам, предполагается использовать органические перовскиты, которым свойственно разложение, или соединения свинца, утилизация которых проблематична. Редкоземельные ортоферриты являются экологически чистыми материалами с шириной запрещенной зоны 0.8–1.7 эВ [12]. Знание фундаментальных структурных свойств ортоферритов может помочь в более целенаправленной реализации этих соединений в потенциальных приложениях в солнечной энергетике. Данная работа сфокусирована на исследовании редкоземельных ортоферритов методами рентгеновской дифракции и неупругого рассеяния нейтронов, а также описанию связи между величинами обменных взаимодействий и температурами спин-ориентационных переходов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Высококачественные монокристаллы RFeO₃ (R=Tb, Dy, Ho, Tm, Yb) были выращены методом оптической зонной плавки с помощью печи FZ-4000 (Crystal Systems Corporation). Форма кристаллов близка к параллелепипеду с приблизительными

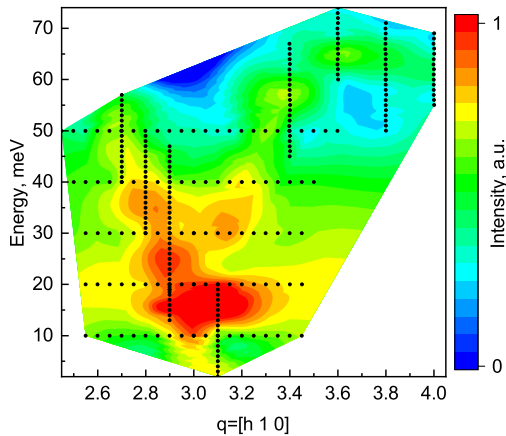


Рис. 2. Энергетическая карта для TbFeO₃. Цвет показывает интенсивность, черные точки — положения на энергетической карте, в которых проводились измерения

размерами 5 × 7 × 5 мм³ с наибольшим размером вдоль кристаллографической оси *b*. Для рентгеновской порошковой дифракции была отрезана часть монокристалла и измельчена в порошок с помощью мельницы Fritsch 23. Измерения методом рентгеновской порошковой дифракции были выполнены на дифрактометре Rigaku SmartLab с температурной приставкой в Петербургском институте ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ КИ ПИЯФ). Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились с использованием оставшейся части монокристаллов для соединений RFeO₃ (R = Tb, Dy, Ho, Yb). Измерения выполнены в международных научных центрах Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Institut Laue-Langevin (ILL) и Australia’s Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) на тепловых трехосных спектрометрах PUMA, IN20, TAIPAN. Диапазон измерений выбирался в зависимости от возможностей конкретного инструмента и составляет 10–70 мэВ. Измерения проводились методом сканирования с постоянной энергией и с постоянным переданным импульсом. Стоит отметить, что в этот диапазон энергий также попадает большое число уровней кристаллического электрического поля (КЭП), что заметно усложняет интерпретацию измеренных данных.

На рис. 1 показаны типичные результаты сканирования по энергии для измеренных редкоземельных ортоферритов. Далее эти сканы сводились в энергетические карты *E*–*q*. Пример энергетической карты показан на рис. 2, где хорошо виден высокоинтенсивный энергетический уровень около энергии 15 мэВ, также можно видеть, что несколько уровней

КЭП дают повышенный фон в диапазоне 20–45 мэВ. Тем не менее дисперсионная кривая Fe магнона хорошо видна во всем диапазоне измерений.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для расчета величин обменных взаимодействий использовалась линейная теория спиновых волн. В общем случае для температур выше *T_{NR}* модельный гамильтониан записывается в виде

$$\begin{aligned}
 H^{\text{Fe-Fe}} + H^{\text{Fe-R}} = & \\
 = \sum_{ij} S_i^{\text{Fe}} J_{ij}^{\text{Fe}} S_j^{\text{Fe}} + \sum_i S_i^{\text{Fe}} A_i^{\text{Fe}} S_i^{\text{Fe}} + & \\
 + \sum_{mn} S_m^{\text{Fe}} D_{mn}^{\text{Fe}} S_n^{\text{Fe}} + \sum_{kl} S_k^{\text{Fe}} J_{kl}^{\text{Fe-R}} S_l^{\text{R}}, &
 \end{aligned}$$

где *S_i^{Fe}* — оператор спина Fe, *s_i^R* — оператор магнитного момента R, *J* — изотропные обменные взаимодействия, *A* — одноионная анизотропия, *D* — параметр взаимодействия Дзялошинского–Мория. Первое и второе слагаемые гамильтониана описывают энергию обменного взаимодействия и одноионную анизотропию в Fe-подсистеме. В магнитной фазе Г4 магнитные моменты Fe лежат в плоскости *ac* и система описывается анизотропией типа «легкая плоскость» *A_i^{Fe}* = *A_{ac}*. Третий член представляет собой энергию взаимодействия Дзялошинского–Мория, которая, по-видимому, является причиной возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в DyFeO₃, YFeO₃, LuFeO₃ выше *T_{SR}* [13]. Последнее слагаемое описывает энергию взаимодействия между подрешетками Fe и R. Обменное взаимодействие внутри подсистемы Fe разделяется на взаимодействие между ближайшими соседями *J_{nn}^{Fe}* и следующими за ближайшими соседями *J_{nnn}^{Fe}*. Обмен между ближайшими соседями — это косвенный обмен через кислород, который делится на обмен вдоль цепочек Fe *J_b^{Fe}* и внутри *ac*-плоскости *J_{ac}^{Fe}*. Как показывают расчеты обменов в других ортоферритах, несмотря на то, что разница в расстоянии между взаимодействующими ионами может быть невелика, разница в величинах обмена может достигать 10% [6]. Обменное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями проходит через связь Fe–O–O–Fe. В этом случае обменное взаимодействие происходит по трем различающимся связям. Однако здесь величина обмена на порядок меньше, а параметры сильно коррелируют друг с другом, поэтому их невозможно разделить при подгонке. На рис. 3 показаны

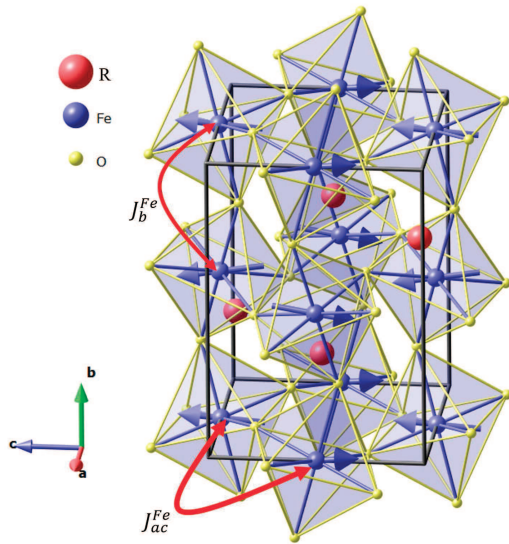


Рис. 3. Схема обменных взаимодействий в подрешетке Fe (магнитная фаза Г4). Синие сферы — ионы Fe³⁺, желтые — O²⁺, красные стрелки — направление обменного взаимодействия

пути обмена между ближайшими соседями внутри подсистемы Fe.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента R в таблице Менделеева монотонно уменьшается ионный радиус (рис. 4 a), что представляет собой эффект лантаноидного сжатия. Зависимость подобного рода наблюдается для различных характеристик в редкоземельных ортоферритах RFeO₃. С изменением редкоземельного иона монотонно изменяются параметры кристаллической решетки b и c (рис. 4 b), температура Нееля (рис. 4 c), угол Fe–O–Fe и др.

В то же время температура спин-ориентационных переходов T_{SR1} не демонстрирует монотонную зависимость от радиуса редкоземельного иона (рис. 5 a). Однако можно отметить, что график зависимости T_{SR} от типа редкоземельного элемента R хорошо коррелирует с графиком зависимости величин обменных взаимодействий между ближайшими соседями J_{nn}^{Fe} (рис. 5 b). Это свидетельствует о том, что, тогда как изменение размеров редкоземельного иона напрямую влияет на кристаллографические параметры, магнитные взаимодействия связаны с более тонкими эффектами, определяющими энергетический баланс системы. Ниже температуры Нееля обменные вза-

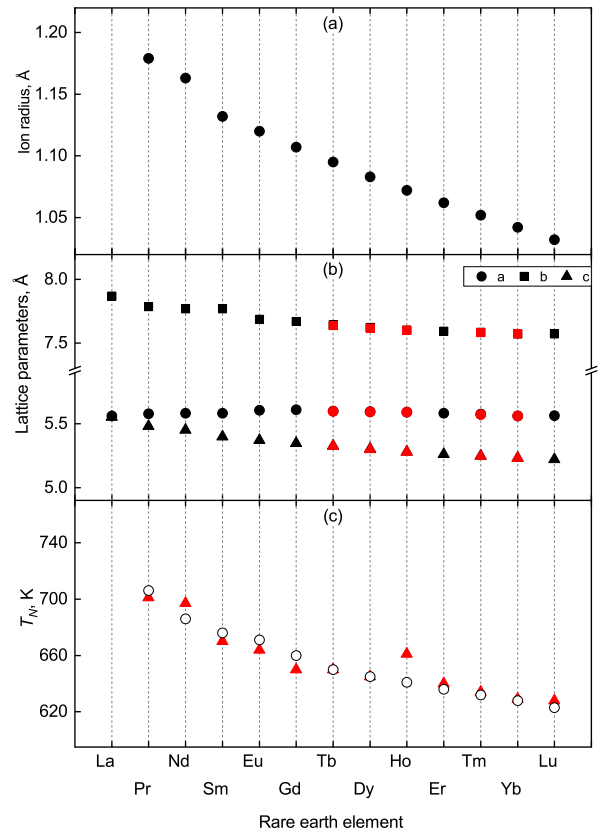


Рис. 4. a — Зависимость ионного радиуса от типа редкоземельного иона [14]. b — Зависимость параметров элементарной ячейки от типа редкоземельного иона в ортоферритах при T = 300 K в установке Pnma. Черные квадраты, круги и треугольники соответствуют параметрам a, b и c элементарной ячейки из работы [15], красные — данные этой работы. c — Зависимость температуры Нееля подсистемы Fe от типа редкоземельного иона в ортоферритах по данным различных работ [15, 16]

имодействия внутри подсистемы Fe удерживают систему в магнитной фазе Г4. При дальнейшем понижении температуры становится эффективным вклад в энергию от обменного взаимодействия J^{Fe–R}, что приводит (или не приводит в случае GdFeO₃ и некоторых других редкоземельных ионов) к спин-ориентационным переходам. Также сопоставление рис. 5 a, б может обладать предсказательными свойствами и позволяет оценить величины обменных взаимодействий в других редкоземельных ортоферритах.

С уменьшением ионного радиуса редкоземельного иона увеличиваются искажения решетки типа GdFeO₃, т.е. углы наклона октаэдров FeO₆ становятся больше (рис. 6), что, вообще говоря, способствует усилению обменного взаимодействия между вторыми соседями J_{nnn}^{Fe}. Однако обмен между вто-

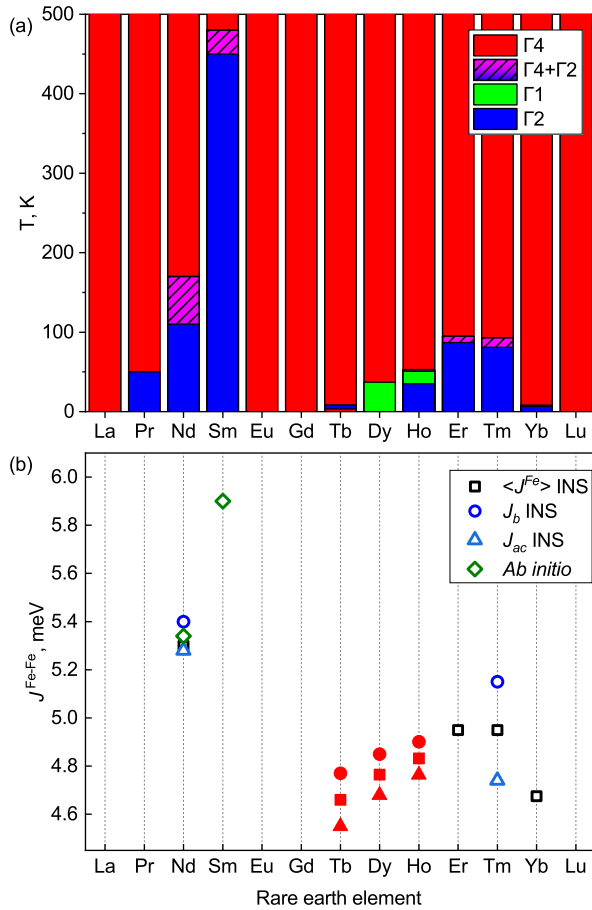


Рис. 5. *a* — Магнитная фазовая диаграмма для $RFeO_3$ в зависимости от редкоземельного иона. Красным цветом обозначена магнитная фаза Γ_4 , розовым штрихованным — смешанная фаза $\Gamma_4 + \Gamma_2$, зеленым — Γ_1 и синим Γ_2 [4, 7, 17–20]. *b* — Зависимость величин обменных взаимодействий от типа редкоземельного иона. Открытыми квадратами показаны средние значения обменных взаимодействий, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов (INS) [21–23], открытые круги — величины обменных J_b^{Fe} , открытые треугольники — J_{ac}^{Fe} . Зеленые ромбы — данные, полученные с помощью расчетов *ab initio* [24]. Красные круги, квадраты и треугольники показывают результаты, полученные в наших работах [10, 25]

рыми соседями J_{nnn}^{Fe} все еще остается пренебрежимо малым по сравнению с обменом ближайших соседей J_{nn}^{Fe} . Так, для $HoFeO_3$ и $TbFeO_3$ нами получены значения $J_c^{Fe} = 4.901$ мэВ, $J_{ab}^{Fe} = 4.764$ мэВ, $J_{nnn}^{Fe} = 0.15$ мэВ, и $J_c^{Fe} = 4.77$ мэВ, $J_{ab}^{Fe} = 4.55$ мэВ, $J_{nnn}^{Fe} = 0.10$ мэВ соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается в других $RFeO_3$ [21–23]. В результате зависимости магнитных свойств семейства $RFeO_3$ от уровня искажения перовскитной структуры не наблюдается, тогда как для других орто-

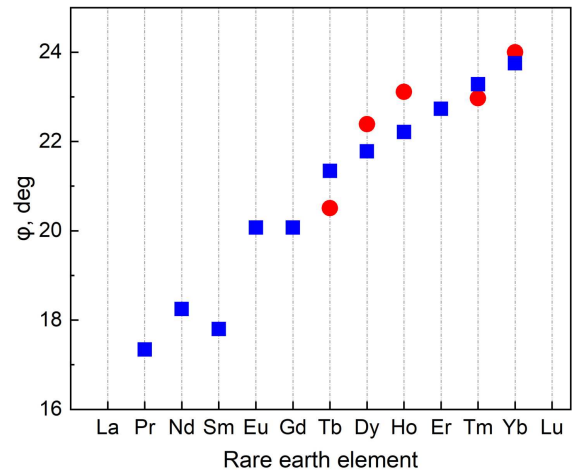


Рис. 6. Зависимость угла наклона ϕ октаэдров $RFeO_3$ от редкоземельного элемента R . Красные круги — данная работа, синие квадраты — данные работы [16]

ромбических перовскитов, например $RMnO_3$, взаимодействия J_{nn}^{Mn} и J_{nnn}^{Mn} сопоставимы по силе и обмен между вторыми соседями играет важную роль в формировании магнитных свойств. Эти различия обусловлены различиями в электронной структуре ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} .

С другой стороны, магнитные взаимодействия также существенно зависят от электронного состояния редкоземельного иона, и, следовательно, от локального взаимодействия редкоземельного иона с электронными оболочками $3d$ -иона. Так, в редкоземельных ферроборатах $RFeO_3(BO_3)_4$ не только взаимодействия J_{nn}^{Fe} и J_{nnn}^{Fe} имеют одинаковый порядок по величине, но и обмен $R-Fe$ также соизмерим с этими величинами [26, 27]. При этом, например для $NdFeO_3(BO_3)_4$, ионы Nd^{3+} в возбужденном состоянии со спином $3/2$ участвуют в антиферромагнитном взаимодействии, а ионы Nd^{3+} в состоянии со спином $1/2$ — в ферромагнитном взаимодействии [28, 29].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение типа редкоземельного иона в ортоферритах приводит к изменению кристаллографических и электронных параметров системы. Изменение температуры спин-ориентационных переходов T_{SR} никак не коррелирует с геометрическими изменениями кристаллической решетки, в том числе с изменениями в геометрии косвенных связей. При этом изменение T_{SR} в зависимости от R хорошо соотносится с графиком зависимости величины обмен-

ных взаимодействий железной подрешетки от R, что свидетельствует о том, что энергетический баланс системы определяет более сложный механизм, связанный не только с обменными взаимодействиями $3d-3d$, $3d-4f$, $4f-4f$, но и с более тонкими эффектами. Метод неупругого рассеяния нейтронов прекрасно подходит для определения величин обменных взаимодействий. Тем не менее из-за особенности методики и для описания всей картины обменных взаимодействий в редкоземельных ортоферритах данные исследования требуют дополнительных измерений дисперсионных кривых в низкоэнергетической области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
2. Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai et al., *Nat. Mater.* **8**, 558 (2009).
3. Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T.-H. Arima et al., *Nat. Phys.* **8**, 838 (2012).
4. E. Li, Z. Feng, B. Kang et al., *J. Alloys Compd.* **811**, 152043 (2019).
5. A. Moskvina, E. Vasinovich, and A. Shadrin, *Magnetochemistry* **8**, 45 (2022).
6. K. Park, H. Sim, J. C. Leineret et al., *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 235802 (2018).
7. T. Chatterji, M. Meven, and P.J. Brown, *AIP Adv.* **7**, 045106 (2017).
8. U. Staub, L. Rettig, E.M. Bothschafter et al., *Phys. Rev. B* **96**, (2017).
9. K. P. Belov, A. M. Kadomtseva, N. M. Kovtun et al., *Phys. Stat. Solidi* **36**, 415 (1976).
10. A. K. Ovsyanikov, O. V. Usmanov, I. A. Zobkalo et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **563**, 170025 (2022).
11. L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski et al., *Adv. Phys. X* **4**, 1548305 (2018).
12. L. Chen, T. Jiang, G. Zheng et al., *Curr. Chin. Sci.* **1**, 438 (2021).
13. U. Chowdhury, S. Goswami, D. Bhattacharya et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 052911 (2014).
14. V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Part V. Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde. Die Lanthaniden-Kontraktion und ihre Konsequenzen*, Oslo (1925).
15. M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier., *Acta Cryst. B* **26**, 2008 (1970).
16. Z. Zhou, L. Guo, H. Yang et al., *J. Alloys and Compd.* **583**, 21 (2014).
17. S. Artyukhin, M. Mostovoy, N. Jensen et al., *Nat. Mat.* **11**, 694 (2012).
18. B. Biswas, V. F. Michel, Ø. S. Fjellvåg et al., *Phys. Rev. Mater.* **6**, 074401 (2022).
19. S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte et al., *Phys. Rev. B* **93**, 174117 (2016).
20. R. Przeniosło, I. Sosnowska, and B. Frick, *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 186 (2006).
21. S. A. Skorobogatov, K. A. Shaykhutdinov, D. A. Balaev et al., *Phys. Rev. B* **106**, 184404 (2022).
22. S. E. Nikitin, L. S. Wu, A. S. Sefat et al., *Phys. Rev. B* **98**, 064424 (2018).
23. S. A. Skorobogatov, S. E. Nikitin, K. A. Shaykhutdinov et al., *Phys. Rev. B* **101**, 014432 (2020).
24. D. Amoroso, B. Dupé, and M. J. Verstraete, *Phys. Rev. B* **107**, 104427 (2023).
25. A. K. Ovsyanikov, I. A. Zobkalo, W. Schmidt et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **507**, 166855 (2020).
26. I. Golosovsky, A. Ovsyanikov, D. N. Aristov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 443 (2018).
27. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., *Phys. Rev. B* **75**, 224435 (2007).
28. A. V. Malakhovskii, S. L. Gnatchenko, I. S. Kachuret et al., *J. Alloys Compd.* **680**, 87 (2016).
29. V. A. Gavrichkov, A. V. Malakhovskii, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **104**, 064445 (2021).