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 $RFeO_3$ (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 материмультиферроичных материалов, т.е. алов, которые обладают одновременно двумя или более типами упорядочения, например (ансегнетоэлектрическим ти)ферромагнитным И (FE) [1–3]. Соединения RFeO₃ упорядочиваются в структуру искаженного перовскита с пространственной группой Pnma (№ 62), при этом орторомбическая структура Рпта 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 $T_N = 623-735$ 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 4f-3d, второго и четвертого порядков спиновой анизотропии 3*d*-подрешетки и кристаллического поля на редкоземельных 4f-ионах [5]. Наиболее часто с понижением температуры встречается переход $\Gamma 4 \rightarrow \Gamma 2$. 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 **q**=[1.5 0 5] (*a*), TbFeO₃ при **q**=[2.9 0 3] (*b*) и DyFeO₃ при **q**=[0 2.4 5] (*c*). Стрелками указаны пики, соответствующие магнонам и уровням КЭП

ным редкоземельным ионом спин-ориентационные переходы отсутствуют [6], а в НоFeO₃ магнитные моменты сначала при температуре $T_{SR1} = 52$ K поворачиваются в плоскости ас 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 K до 7 K, а T_{SR2} — от 35 К до 3 К; часть переходов идет через смешанную фазу $\Gamma 4 + \Gamma 2$ [8]. Собственное магнитное упорядочение в подсистеме редкоземельных ионов возникает при температурах ниже $T_{NR} \approx 10$ K, 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 u 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 3d- и 4f-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 $5 \times 7 \times 5$ 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 $RFeO_3$ (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

$$\begin{split} H^{\mathrm{Fe-Fe}} &+ H^{\mathrm{Fe-R}} = \\ &= \sum_{ij} S_i^{\mathrm{Fe}} J_{ij}^{\mathrm{Fe}} S_j^{\mathrm{Fe}} + \sum_i S_i^{\mathrm{Fe}} A_i^{\mathrm{Fe}} S_i^{\mathrm{Fe}} + \\ &+ \sum_{mn} S_m^{\mathrm{Fe}} D_{mn}^{\mathrm{Fe}} S_n^{\mathrm{Fe}} + \sum_{kl} S_k^{\mathrm{Fe}} J_{kl}^{\mathrm{Fe-R}} s_l^{\mathrm{R}} \end{split}$$

где S_i^{Fe} — оператор спина Fe, s_l^{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 ас и система описывается анизотропией типа «легкая плоскость» $A_i^{\text{Fe}} = A_{ac}$. 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 $J_{nn}^{\rm Fe}$ и следующими за ближайшими соседями $J_{nnn}^{\rm Fe}$. Обмен между ближайшими соседями — это косвенный обмен через кислород, который делится на обмен вдоль цепочек Fe $J_b^{\rm Fe}$ и внутри *ac*-плоскости $J_{ac}^{\rm Fe}$. 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 $\Gamma 4$). Синие сферы — ионы Fe^{3+} , желтые — O^{2+} , 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 представялет 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 спинориентационных переходов T_{SR1} не демонстрирует монотонную зависимость от радиуса редкоземельного иона (рис. 5 а). Однако можно отметить, что график зависимости T_{SR} от типа редкоземельного элемента R хорошо коррелирует с графиком зависимости величин обменных взаимодействий между ближайшими соседями $J_{nn}^{\rm Fe}$ (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 К в установке *Pnma*. Черные квадраты, круги и треугольники соответствуют параметрам a, b и cэлементарной 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 $J^{\text{Fe}-\text{R}}$, 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. а — Магнитная фазовая диаграмма для $\operatorname{RFeO_3}$ в зависимости от редкоземельного иона. Красным цветом обозначена магнитная фаза $\Gamma 4$, розовым штрихованным — смешанная фаза $\Gamma 4 + \Gamma 2$, зеленым — $\Gamma 1$ и синим $\Gamma 2$ [4, 7, 17–20]. b — Зависимость величин обменных взаимодействий от типа редкоземельного иона. Открытыми квадратами показаны средние значение обменных взаимодействий, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов (INS) [21–23], открытые круги — величины обменов J_b^{Fe} , открытые треугольники — $J_{ac}^{\operatorname{Fe}}$. Зеленые ромбы — данные, полученные с помощью расчетов *ab initio* [24]. Красные круги, квадраты и треугольники показывот ре-

зультаты, полученные в наших работах [10, 25]

рыми соседями $J_{nnn}^{\rm Fe}$ все еще остается пренебрежимо малым по сравнению с обменом ближайших соседей $J_{nn}^{\rm Fe}$. Так, для НоFeO₃ и TbFeO₃ нами получены значения $J_c^{\rm Fe} = 4.901$ мэВ, $J_{ab}^{\rm Fe} = 4.764$ мэВ, $J_{nnn}^{\rm Fe} = 0.15$ мэВ, и $J_c^{\rm Fe} = 4.77$ мэВ, $J_{ab}^{\rm Fe} = 4.55$ мэВ, $J_{nnn}^{\rm Fe} = 0.10$ мэВ соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается в других RFeO₃ [21–23]. В результате зависимости магнитных свойств семейства RFeO₃ 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 RMnO₃, 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 Fe³⁺ и Mn³⁺.

С другой стороны, магнитные взаимодействия также существенно зависят от электронного состояния редкоземельного иона, и, следовательно, от локального взаимодействия редкоземельного иона с электронными оболочками 3*d*-иона. Так, в редкоземельных ферроборатах RFeO₃(BO₃)₄ не только взаимодействия $J_{nn}^{\rm Fe}$ и $J_{nnn}^{\rm Fe}$ имеют одинаковый порядок по величине, но и обмен R–Fe также соизмерим с этими величинами [26,27]. При этом, например для NdFeO₃(BO₃)₄, ионы Nd³⁺ в возбужденном состоянии со спином 3/2 участвуют в антиферромагнитном взаимодействии, а ионы Nd³⁺ 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 обменных 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

- Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima et al., Phys. Rev. Lett. 101, 097205 (2008).
- Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai et al., Nat. Mater. 8, 558 (2009).
- Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T.-H. Arima et al., Nat. Phys. 8, 838 (2012).
- E. Li, Z. Feng, B. Kang et al., J. Alloys Compd. 811, 152043 (2019).
- A. Moskvin, E. Vasinovich, and A. Shadrin, Magnetochemistry 8, 45 (2022).
- K. Park, H. Sim, J. C. Leineret et al., J. Phys. Condens. Matter 30, 235802 (2018).
- T. Chatterji, M. Meven, and P.J. Brown, AIP Adv. 7, 045106 (2017).
- U. Staub, L. Rettig, E.M. Bothschafter et al., Phys. Rev. B 96, (2017).
- K. P. Belov, A. M. Kadomtseva, N. M. Kovtun et al., Phys. Stat. Solidi 36, 415 (1976).
- A. K. Ovsianikov, O. V. Usmanov, I. A. Zobkalo et al., J. Magn. Magn. Mater. 563, 170025 (2022).
- L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski et al., Adv. Phys. X 4, 1548305 (2018).
- L. Chen, T. Jiang, G. Zheng et al., Curr. Chin. Sci. 1, 438 (2021).

- U. Chowdhury, S. Goswami, D. Bhattacharya et al. Appl. Phys. Lett. 105, 052911 (2014).
- V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Part V. Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde. Die Lanthaniden-Kontraktion und ihre Konsequenzen, Oslo (1925).
- M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier., Acta Cryst. B 26, 2008 (1970).
- 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).
- 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).
- 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).