

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
 МОНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТОВ  
 СИСТЕМЫ  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$

А. П. Гесь, В. Н. Деркаченко, В. В. Федотова,  
 А. А. Игнатенко, Т. К. Соловьев

Изучено взаимное влияние ионов иттербия и неодима на магнитные свойства ортоферритов системы  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  в широком интервале температур. Построена магнитная фазовая диаграмма и определены границы спин-переориентационных переходов типа  $\Gamma_4-\Gamma_{42}-\Gamma_2$ , а также составы с точкой компенсации на кривых  $\sigma_a(T)$ . Экспериментально показано, что присутствие ионов иттербия оказывает доминирующее влияние на температуру фазовых переходов, особенно в тех составах, где они могут рассматриваться как примесные.

В магнитоупорядоченных оксидных системах, содержащих более одного редкоземельного (РЗ) элемента, может возникнуть неаддитивность физических свойств, обусловленная их взаимодействием. Результат такого взаимодействия может быть продемонстрирован на примере монокристаллов замещенных ортоферритов. РЗ ионы в составе последних определяют тип спиновой переориентации, наличие точек компенсации, величину магнитного момента и характер их упорядочения. Кроме того, наличие в РЗ подрешетке ортоферритов двух разнотипных РЗ ионов обуславливает более сложный характер  $f-d$ -взаимодействия, приводящий к расширению спектра свойств монокристаллов.

При изучении магнитных свойств ортоферрита  $\text{Sm}_{0.6}\text{Yb}_{0.4}\text{FeO}_3$  было обнаружено значительное смещение в низкотемпературную область спин-переориентационного фазового перехода  $\Gamma_4(G_xF_z)-\Gamma_2(G_xF_x)$  в сравнении с другими составами с аналогичным соотношением самария и других РЗ ионов [1]. Изучение монокристаллов системы  $\text{Yb}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$  [2] позволило установить ряд особенностей магнитных свойств в функции температуры и содержания иона  $\text{Yb}^{3+}$ .

В целях дальнейшего выяснения природы наблюдаемых особенностей магнитных свойств, а также  $f-d$ -взаимодействия в присутствии ионов иттербия были получены монокристаллы системы  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  и проведено исследование их физических свойств. Изучение концентрационных и температурных зависимостей свойств монокристаллов этой системы позволило выяснить характер изменения межионных взаимодействий при непрерывно меняющемся содержании ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ .

Ионы  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  расположены в противоположных концах лантаноидного ряда. Их ионные радиусы равны соответственно 1.267 и 1.310 Å, что позволяет получить кристаллы со значительными орторомбическими, переходящими в моноклинные, искажениями.

Синтез монокристаллов ортоферритов исследуемой системы проводился методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве свинцовых соединений с небольшими добавками бора. В процессе выращивания установлено, что монокристаллы данной системы имеют тенденцию к образованию блочных структур, причем образование блочности усиливается по мере увеличения в составе кристаллов ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Состав полученных

монокристаллов контролировался методом спектрального анализа. Относительная ошибка определения концентрации РЗ элемента 7 %. Результаты анализа показали достаточно хорошее совпадение составов монокристаллов с расчетным составом. Так, для состава  $Nd_{0.5}Yb_{0.5}FeO_3$  по данным анализа получен результат  $Nd_{0.52}Yb_{0.48}FeO_3$ . В системе  $Yb_xNd_{1-x}FeO_3$  были выращены и исследованы монокристаллы с  $x=1, 0.8, 0.7, 0.5, 0.3$ .

Кристаллоструктурные параметры монокристаллов определялись рентгеновским методом. Рентгенограммы снимались на аппарате ДРОН-3 на  $FeK_\alpha$ -излучении. Расчеты параметров решетки проводились методом наименьших квадратов на ЭВМ.

На рис. 1 представлены зависимости параметров  $a$  и  $c$  ромбической ячейки от состава для исследованной системы. Видно, что с увеличением в составе твердых растворов ортоферрита иттербия величины  $a$  и  $c$  меняются линейно в соответствии с правилом Вегарда. Изменение параметров решетки при переходе от  $YbFeO_3$  к  $NdFeO_3$  относительно невелико. Степень искажений решетки в зависимости от состава можно выразить величиной угла  $\alpha$  из соотношения  $tg(\alpha/2) = b/a$ , где  $a, b$  — постоянные решетки. Значение  $\alpha$  растет от  $91.35^\circ$  для  $NdFeO_3$  до  $93.3^\circ$  для монокристаллов смешанного состава  $Yb_{0.8}Nd_{0.2}FeO_3$ . Величина обменного взаимодействия в ортоферритах зависит от угла связи и расстояния между ионами  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ . Углы связи в свою очередь характеризуют степень искажения кислородного октаэдра, окружающего ион железа, причем угол  $\theta_2$  связан с искажениями в вертикальной плоскости, а угол  $\theta_1$  характеризует степень искажения в горизонтальной плоскости. Расчет углов производился по формулам

$$\theta_1 = 1 - c^2/8p^2, \quad \theta_2 = 1 - (a^2 - b^2)/8p^2,$$

где  $a, b, c$  — параметры решетки;  $p$  — расстояние между ионами кислорода и железа, принятое равным  $2.01 \text{ \AA}$ . Значения углов  $\theta_1, \theta_2$  приведены в табл. 1.

Величина угла связи  $Fe-O-Fe$  определяет степень перекрытия орбиталей  $2p$ -оболочек ионов  $O^{2-}$  и  $3d$ -оболочек ионов  $Fe^{3+}$ , которая растет

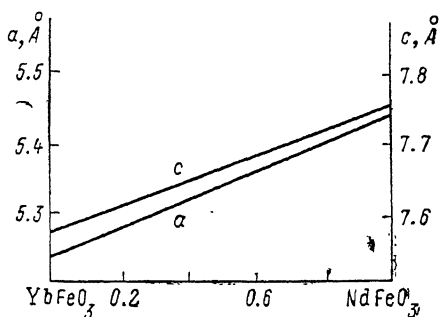


Рис. 1. Зависимость параметров  $a$  и  $c$  ромбической ячейки от состава для системы  $Yb_xNd_{1-x}FeO_3$ .

Таблица 1

Углы связи (град) и температуры Нееля для ортоферритов иттербий-неодимовой системы

Состав	$\alpha$	$\theta_1$	$\theta_2$	$T_N$
$YbFeO_3$	93.44	140.87	140.08	627
$Nd_{0.2}Yb_{0.8}FeO_3$	93.28	140.572	143.39	640
$Nd_{0.3}Yb_{0.7}FeO_3$	93.16	140.14	144.372	647
$Nd_{0.5}Yb_{0.5}FeO_3$	92.58	140.498	148.035	670
$NdFeO_3$	91.349	144.501	152.172	698

по мере увеличения в составах монокристаллов ионов неодима; соответственно растет и температура Нееля.

Измерения температурных зависимостей намагниченности насыщения проводились на вибрационном магнитометре вдоль  $a$ - и  $c$ -осей кристалла, что позволило определить температурные интервалы спиновой переориен-

тации всех составов монокристаллов и построить фазовую диаграмму переходов  $\Gamma_4-\Gamma_{42}-\Gamma_2$  в зависимости от состава ортоферритов иттербий-неодимовой системы.

На рис. 2 показаны температурные изменения удельной намагниченности двух составов  $\text{Yb}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_3$  и  $\text{Yb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$  в области фазового перехода  $\Gamma_2-\Gamma_4$ . Кривые  $\sigma(T)$  характеризуются анизотропией намагниченности вдоль  $a$ - и  $c$ -осей. Резкий рост значений намагниченности вдоль  $a$ -оси при температурах  $T < T_2$  характерен для составов исследуемой системы с  $x < 0.5$ , что, по-видимому, связано со значительной поляризацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$  под влиянием эффективного поля, действующего со стороны  $3d$ -подсистемы. Следует отметить, что с повышением температуры от  $T_1$  для всех исследуемых ортоферритов наблюдается рост величины  $\sigma_c$ ,

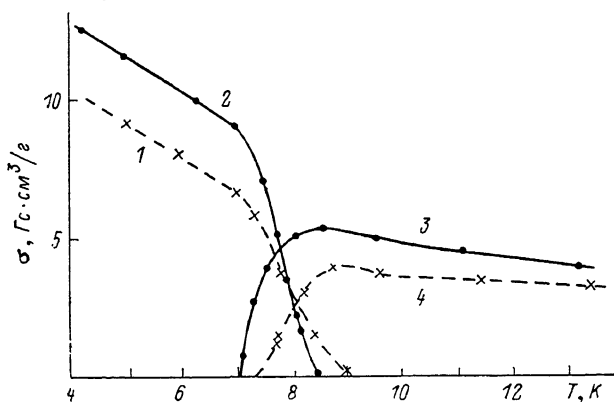


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности вдоль кристаллографических направлений  $[100]$  и  $[001]$  для составов  $\text{Yb}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_3$  (1, 4) и  $\text{Yb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$  (2, 3).

1, 2 —  $c$ -ось; 3, 4 —  $a$ -ось.

причем интенсивность роста величины  $\sigma_c$  пропорциональна содержанию ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в монокристаллах. Это согласуется с тем, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  в фазе  $\Gamma_4$  имеют положительный знак параметра обменного  $f-d$ -взаимодействия.

В табл. 2 приведены значения  $T_1$  и  $T_2$ , соответствующие температурам начала и конца процесса спиновой переориентации, а также значения температуры компенсации  $T_k$  для составов, в которых она обнаружена. Видно,

Таблица 2

Температурные интервалы спиновой переориентации и температуры компенсации системы

Состав	$T_1$	$T_2$	$\Delta T = (T_2 - T_1)$	$T_k$
	К			
$\text{YbFeO}_3$	6.5	7.4	0.9	—
$\text{Yb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$	7.1	8.5	1.4	—
$\text{Yb}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_3$	7.2	8.9	1.7	—
$\text{Yb}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{FeO}_3$	9.7	17.5	7.8	—
$\text{Yb}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{FeO}_3$	47	76	29	10
$\text{NdFeO}_3$	125	167	42	8

что ширина температурного интервала спиновой переориентации  $\Delta T$  растет по мере увеличения в составах ортоферрита ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Так, для ортоферрита  $\text{YbFeO}_3$ , выращенного методом из раствора в расплаве,  $\Delta T$  составляет всего  $0.9 \pm 0.1$  К, а в монокристаллах смешанного состава  $\text{Yb}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{FeO}_3$  значение  $\Delta T$  достигает величины 29 К. Обращает на себя внимание тот факт, что величина  $\Delta T$ , несмотря на наличие в составе монокристалла

двух различных РЗ ионов, относительно невелика, если учесть, что  $\Delta T = 42$  К в ортоферрите неодима [3]. Известно, что величины  $\Delta T$  для целого ряда ортоферритов сложных составов с различными комбинациями РЗ ионов могут достигать более 100 К [1].

Для системы  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  зависимость ширины температурного интервала спиновой переориентации от концентрации в составе ортоферритов РЗ ионов носит нелинейный характер. Особенно это выражено в средней части концентрационного интервала. Введение ионов  $\text{Yb}^{23+}$  в монокристаллы  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  сильно снижает значения  $T_1$  и  $T_2$ ; аналогичная закономерность наблюдалась в системе  $\text{Yb}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$  [2]. Все это свидетельствует о сходстве механизмов влияния ионов на характер  $f-d$ -взаимодействия.

На фазовой диаграмме  $\Gamma_4-\Gamma_{42}-\Gamma_2$  показано (рис. 3), что граница раздела коллинеарных и угловой фаз испытывает изгиб в районе  $x=0.5$ ,

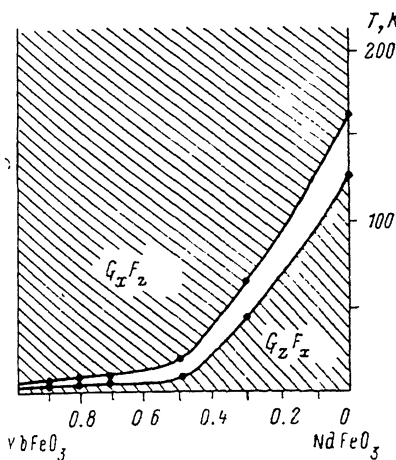


Рис. 3. Фазовая диаграмма ортоферритов системы  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$ .

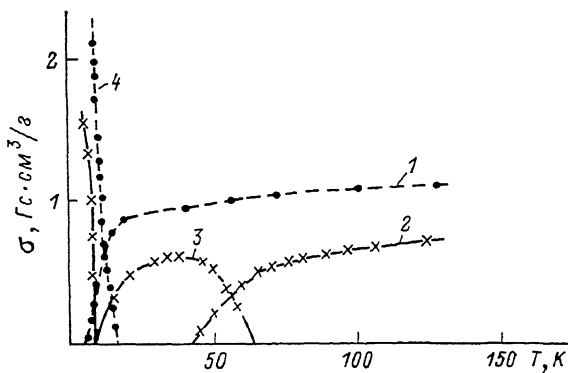


Рис. 4. Температурные зависимости  $\sigma(T)$  удельной намагниченности в ортоферритах составов  $\text{Yb}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{FeO}_3$  (1, 4) и  $\text{Yb}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{FeO}_3$  (2, 3).

1, 2 — а-ось; 3, 4 — с-ось.

образуя два участка с различным характером концентрационной зависимости спиновой переориентации. Присутствие иона  $\text{Yb}^{3+}$  эффективно снижает температуру фазового перехода  $\Gamma_4-\Gamma_4$  для составов с неодимовой стороны, где они играют роль примесных. Для составов, где ионы итербия составляют матрицу РЗ подрешетки, ширина угловой фазы резко сужается и характер переходов мало зависит от содержания ионов неодима. Наличие такой немонотонности на концентрационной фазовой диаграмме связано, по-видимому, с особенностями основных состояний РЗ ионов, входящих в состав монокристаллов данной системы, и в первую очередь — с высокой анизотропией  $g$ -фактора  $\text{Yb}^{3+}$ , для которого  $g_a=6.9$ ,  $g_{\perp}=0.1 g_a$ . Преобладающее влияние ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в процессе  $f-d$ -взаимодействия проявилось и в отсутствие точек компенсации во всех составах с  $x=0.8, 0.7, 0.5$ . Точка компенсации  $T_k=10$  К наблюдалась только в составе  $\text{Yb}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{FeO}_3$  (рис. 4). В области  $T_k$  в малых магнитных полях наблюдается температурный гистерезис намагниченности, связанный, по-видимому, с перестройкой доменной структуры. Величина магнитной восприимчивости в точке компенсации равна  $2.7 \cdot 10^{-4}$  см/г. Обращает на себя внимание тот факт, что температура компенсации в замещенном составе несколько выше, чем в  $\text{NdFeO}_3$ . Аналогичное, но более сильное возрастание температуры компенсации при частичном замещении ионов  $\text{Sm}^{3+}$  наблюдалось в ортоферритах в присутствии ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  [1, 2]. Теперь это явление обнаружено в системе  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$ . Если принять предположение о том, что знак эффективного поля, действующего на ион

$\text{Yb}^{3+}$ , меняется с положительного на отрицательный при переориентационном переходе  $\Gamma_4-\Gamma_2$  [2], то в фазе  $\Gamma_2$  ионы  $\text{Yb}^{3+}$  поляризуются антипараллельно вектору  $\mathbf{F}$ . Исходя из этого предположения, становится возможным объяснение смещения  $T_c$  в область более высоких температур, чем у входящих в состав твердых растворов ортоферритов. Сопоставление результатов исследования систем  $\text{Yb}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$  и  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  показало, что в этих системах роль ионов неодима и самария является определяющей в формировании их свойств. Так, в ортоферрите  $\text{Sm}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{FeO}_3$  величина слабого ферромагнитного момента железа  $\sigma_{\text{Fe}}=1.38 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ , эффективного поля  $H_{\text{эфф}}=9.37\cdot 10^3 \text{ Э}$ , а в ортоферрите  $\text{Yb}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{FeO}_3$  значения соответствующих величин составляют  $0.9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$  и  $(3.0\pm 0.3)\cdot 10^3 \text{ Э}$ , что почти в три раза меньше.

Авторы выражают благодарность С. Н. Барило, С. А. Гурецкому и А. М. Лугинцу за помощь в выращивании монокристаллов ортоферритов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гесь А. П., Деркаченко В. Н., Соловых Т. К., Федотова В. В. // ФНТ. 1987. Т. 11. № 12. С. 1285—1289.
- [2] Гесь А. П., Барило С. Н., Лугинец А. М., Бояршинов Ю. В., Балаев А. Д. // Физические свойства и структура неметаллических ферромагнетиков. Минск, 1987. С. 53—65.
- [3] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М., 1980. С. 230.

Институт физики твердого тела и полупроводников  
АН БССР  
Минск

Поступило в Редакцию  
7 декабря 1989 г.