

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНЫЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ли Чжэню

Ли Чжэню

**Динамика решетки, магнитные и электрофизические свойства
наноструктурированных ортоферрита, феррит-граната и феррит-
манганита иттербия**

2.6.6 - Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
доцент Абдулвахидов Камалудин Гаджиевич

Ростов – на – Дону

2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
Глава I Обзор литературы	10
Выводы I главы.....	20
Глава II. Методика приготовления образцов и оборудование	21
2.1. Получение образцов.....	21
2.2. Измерительная аппаратура.....	24
Выводы II главы	26
Глава III. Характеризация кристаллической структуры образцов.....	27
3.1. Электронная микроскопия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	27
3.2. Электронная микроскопия ортоферрита иттербия	28
3.3. Электронная микроскопия $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	28
3.4. Электронная микроскопия наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	30
3.5. Рентгеновская дифракция граната иттербия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	30
3.6. Рентгеновская дифракция YbFeO_3	34
3.7. Рентгеновская дифракция $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	39
3.8. Рентгеновская дифракция наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	41
3.9. Кристаллохимические аспекты.....	44
3.10. Выводы III главы	52
Глава IV Диссипативные свойства и динамика решетки.....	53
4.1. Импедансная спектроскопия YbFeO_3	53
4.2. Импеданс- спектроскопия наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	60
4.3. Импеданс- спектроскопия наноструктурированного $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	68
4.4. Среднеквадратичные отклонения ионов $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в процессе механической активации	72
4.5. Оптические спектры и ширина запрещенной зоны $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	73
4.6. Оптические спектры и ширина запрещенной зоны YbFeO_3	74
4.7. Оптические спектры и ширина запрещенной зоны $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	76

4.8. ИК- спектроскопия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	78
4.9. ИК- спектроскопия наноструктурированного YbFeO_3	80
4.10. ИК- спектроскопия $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$	82
4.11. Диэлектрические спектры $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и YbFeO_3	84
4.12. Диэлектрические спектры $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	87
4.13. Выводы к главе IV	92
Глава V. Магнитные и гальваномагнитные явления.....	94
5.1. Петли магнитного гистерезиса $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	94
5.2. Петли магнитного гистерезиса YbFeO_3	97
5.3. Петли магнитного гистерезиса макроскопического $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	101
5.4. Петли магнитного гистерезиса наноструктурированного	103
5.5. Электронный парамагнитный резонанс $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	105
5.6. Спектр парамагнитного резонанса YbFeO_3	106
5.7. Магнитодиэлектрические и магниторезистивные свойства.....	108
5.8. Выводы к V главе	114
Заключение	115
ЛИТЕРАТУРА	116
Список публикаций автора.....	134

Список принятых сокращений и обозначений

СЭ – сегнетоэлектрики

АСЭ – антисегнетоэлектрики

T_c – температура Кюри

T_N – температура Нееля

T_{c-w} – температура Кюри-Вейсса

C_{c-w} – константа Кюри-Вейсса

T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости

ϵ_m – максимальное значение диэлектрической проницаемости

YbFO – ортоферрит иттербия

YbIG – железо- иттербиевый гранат

YbMF – иттербиевый манганит железа

ϵ_m – максимум диэлектрической проницаемости

χ – магнитная восприимчивость

H – напряженность магнитного поля

H_c – коэцитивная сила магнитного поля

M_r – остаточная намагниченность

M_s – намагниченность насыщения

D – размеры областей когерентного рассеяния

$\Delta d/d$ – величина микродеформаций

ЖИГ – железо-иттриевый гранат

$MD(\omega)$ – магнитодиэлектрический коэффициент

$MR(\omega)$ – магниторезистивный коэффициент

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние десятилетия публикации, посвященные технологии наноматериалов, занимают прочные позиции среди всех публикаций физического материаловедения. Интерес к наноматериалам обусловлен тем, что функциональные устройства, основой которых являются структуры нанометрового масштаба, обладают уникальными физическими свойствами, не характерными для структур макромасштабов. Принято считать, что наноматериалы должны иметь хотя бы в одном измерении размер не более 100 нм, а по некоторым литературным данным этот размер ограничен 10 нм [1]. Независимо от масштаба классификации наноматериалов, все они обладают размерным эффектом, и многие их физические свойства могут быть объяснены с позиций квантовой механики. Очень часто исследователи для установления размерности кристаллической структуры ограничиваются измерением единственного параметра - размера области когерентного рассеяния от плоскостей, перпендикулярных падающему лучу [2]. Стоит отметить, что любым материалам, размеры которых менее одного микрона, свойственны размерные эффекты, проявляющиеся при измерении тех или иных физических свойств.

Формирование наноматериалов можно осуществлять по одному из двух путей: первый - это «снизу-вверх», т.е. сборка из атомов, и второй - «сверху-вниз» - диспергирование макроскопических материалов.

Второй метод является менее затратным и менее трудоемким, благодаря тому, что в этом методе исследователь имеет дело уже с образовавшейся макроскопической кристаллической структурой, и остается единственная задача - это диспергирование макроскопической кристаллической структуры до нанометрового или мезоскопического масштаба. Продукты таких воздействий принято называть ультрадисперсными частицами или наноструктурами.

Среди таких наноразмерных веществ большой интерес представляют материалы, представляющие собой композиции из редкоземельных и 3d-элементов. Формируемые при этом составы в большинстве своем являются перовскитоподобными мультиферроиками со слабым ферромагнетизмом, обладающими уникальными физическими свойствами, благодаря фазовым переходам, реализуемых в них в широком диапазоне температур. Благодаря возможности изменения концентрации не только химических дефектов (допантов), но и топологических дефектов (дислокации и точечные дефекты), параметры физических свойств мультиферроиков можно варьировать в широком диапазоне частот и температур.

Таким образом, в методе «сверху - вниз» факторами, влияющими на физические свойства материалов, являются размерность частиц и топологические дефекты.

Анализ литературы показывает, что по редкоземельным мультиферроикам, полученным методом «сверху-вниз», в состав которых входит элемент Yb, публикаций практически нет, и в данной работе предпринята попытка восполнения этого пробела.

Таким образом, диссертация посвящена **актуальной проблеме**, а именно получению и установлению связи структуры и свойств иттербиевых мультиферроиков, находящихся с кристаллографической точки зрения в различных структурных состояниях, а с термодинамической точки зрения в различных метастабильных состояниях.

Объект и предмет исследования: Объектом исследования являлась реальная структура наноструктурированных иттербиевых мультиферроиков. Предметом исследования в рамках изучаемого объекта является влияние топологических дефектов и размеров частиц на их структуру и физические свойства.

Целями данной работы являлись:

- оптимизация условий получения наноструктурированных ортоферрита YbFeO_3 , граната $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и феррит - манганита иттербия $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$;

- исследование их физических свойств в широком интервале температур, частот и магнитных полей;

- установление связи между структурой и их физическими свойствами.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

- получение твердофазным методом $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, YbFeO_3 и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$;
- фазовый анализ составов;
- наноструктурирование синтезированных порошков;
- получение электронномикроскопические снимки порошков, наноструктурированных при различных давлениях;
- фазовый анализ составов, наноструктурированных при различных давлениях;
- измерение параметров магнитных петель гистерезиса;
- получение ИК-спектры наноструктурированных порошков;
- измерение электронных парамагнитных спектров;
- спекание керамических образцов;
- получение электронномикроскопических снимков керамических образцов;
- проведение рентгендифрактометрических измерений;
- проведение диэлектрических измерений;
- проведение измерений импедансных спектров;
- проведение гальваномагнитных исследований;
- измерение оптических спектров керамик.

Научная новизна определяется следующими результатами, полученными впервые:

- обнаружено, что у наноструктурированных методом «сверху-вниз» составов YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ углы наклонов и вращения кислородных октаэдров и длины связей существенно отличаются от аналогичных параметров макроскопических составов.

- обнаружены критические значения размеров D_{crit} наночастиц ортоферрита $YbFeO_3$ и граната $Yb_3Fe_5O_{12}$, для которых характерны максимальные значения коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r .

Научная и практическая значимость определяются тем, что полученные результаты развивают и дополняют представления о структурных изменениях в процессе синтеза и наноструктурирования редкоземельных мультиферроиков методом «сверху-вниз» и могут быть применены при разработке активных элементов для функциональных устройств микроэлектроники и спинтроники.

Впервые показано, что механический метод получения наноструктур позволяет управлять целевыми физическими свойствами ортоферритов и феррит-манганитов иттербия.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружены критические давления механической активации, равное 700 МПа для ортоферрита иттербия $YbFeO_3$ и 750 МПа для феррит-граната иттербия $Yb_3Fe_5O_{12}$, при которых все длины связей Fe-O кислородных октаэдров FeO_6 и Yb-O додекаэдров YbO_8 обеих составов имеют максимальные значения, кроме связей Fe-O₃ и Yb-O₃, которые имеют минимальные значения. Формируемые при этих давлениях наночастицы $YbFeO_3$ имеют размер ~ 50 нм, а $Yb_3Fe_5O_{12}$ - ~ 75 нм. Резкие скачки параметров элементарных ячеек, наблюдаемые выше этих давлений, обусловлены таким же резким ростом концентраций структурных дефектов и «разрыхлением» кристаллических решеток.

2. В гексагональной фазе наноструктурированного $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$ существуют особые концентрационные точки x : $0.5 \div 0.6$, являющаяся нижней границей композита, где все длины связей и валентные углы имеют меньшие значения по сравнению с макрокристаллическим составом, и $x = 0.8$, являющаяся верхней концентрационной границей композита, где состав имеет локальные экстремумы не только длин связей додекаэдров, но и

параметров элементарных ячеек. Пористость, плотность и параметры элементарной ячейки в точке $x = 0.5$ имеют минимальные значения.

3. Уменьшение размеров областей когерентного рассеяния D YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ до критических величин приводит к росту волновых чисел мод колебаний ИК-спектров, силовых констант и немономонному уменьшению ширины запрещенной зоны E_g . Аномалии на диэлектрических спектрах обусловлены откликом кристаллической структуры составов на магнитные фазовые переходы.

4. Для наноструктурированных редкоземельных феррит-граната иттербия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и ортоферрита иттербия YbFeO_3 установлены вторые критические размеры частиц D ($D_{\text{crit}(2)}$), равные соответственно 75 нм и 54 нм, которым соответствуют максимальные значения коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r . Размеры частиц $D_{\text{crit}(2)}$ меньше корреляционной длины магнитного поля L и больше первого критического размера ($D_{\text{crit}(1)}$), при котором структура становится однодоменной.

Апробация основных результатов диссертации

Результаты диссертации были представлены на Международной конференции «Физика Сегнетоэластиков», г. Воронеж, 2022 г.; 10th anniversary international conference on «Physics and mechanics of new materials and their applications» (PHENMA 2021-2022) Divnomorsk, Krasnodar region, Russia, 2022.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Выбор научной темы, постановка и решение задач, и обсуждение полученных результатов проводилось автором совместно с научным руководителем. Все основные научные результаты получены лично автором. Соавторами научных публикаций являются Солдатов А.В., Назаренко А.В., Сирота М.А., Абдулвахидов Б.К., Дмитренко И.П., Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В., Манукян А.С.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 136 страниц основного текста, 60 рисунков, 20 таблиц, 19 страниц списка литературы и 2 страницы авторских публикаций, обозначенных литерой А.

Глава I Обзор литературы

Ортоферриты перовскитовой структуры $RFeO_3$, где R- редкоземельный элемент или иттрий, привлекают в последнее время большое внимание из-за их уникальных свойств и потенциальных возможностей применения в качестве интеллектуальных устройств, датчиков для обнаружения газов, кислородопроницаемых мембран, катализаторов для окисления или восстановления загрязняющих газов, в качестве электродных материалов в твердооксидных топливных элементах, в спинтронике следующего поколения и устройствах памяти [3–10].

В [11] приведены исследования диэлектрических, импедансных, электропроводных, магнитных и магнитоэлектрических (МЭ) свойств керамического ортоферрита $GdFeO_3$. Показано, что ниже $50\text{ }^\circ\text{C}$ в импеданс вносят вклад только зерна, тогда как при более высоких температурах в него вносят вклад как зерна, так и границы зерен. В работе по углу наклона графика Найквиста оценивается неоднородность образца. Данные по емкости показывают, что при низких температурах образец ведет себя как конденсатор с утечкой, тогда как при более высоких температурах образец демонстрирует эффект диффузии термически возбужденных носителей заряда через барьер. В области низких частот диэлектрические характеристики объяснялись на основе механизма Максвелла–Вагнера, а в области высоких частот они коррелировались с эффектом зерен. Частотно-зависимая характеристика $\text{tg}\delta$ объясняется комбинированным вкладом дебаевской релаксации и механизма, связанного с проводимостью на постоянном токе при более высоких температурах. Было обнаружено, что температурная зависимость диэлектрической характеристики соответствует

двум гауссовым пикам с максимумами при 148 °С и 169 °С. В то время как первый пик объясняется на основе механизма Максвелла-Вагнера, второй связан с магнитным разупорядочением и смещением ионов Gd^{3+} вдоль оси *c*.

Недавние определения структур нескольких орторомбических перовскитов типа $GdFeO_3$ (ABO_3) показывают, что октаэдры в некоторых из них становятся более наклоненными с увеличением давления. В других октаэдры становятся менее наклоненными, и структура эволюционирует в сторону конфигурации с более высокой симметрией. Такое разнообразие поведения можно объяснить относительной сжимаемостью октаэдрических и додекаэдрических катионных позиций в структуре перовскита [12].

В [13] проведено комплексное исследование магнитных и оптических свойств четырех редкоземельных ортоферритов $RFeO_3$ ($R = Ho, Er, Tm$ и Lu) расчетами из первых принципов. Обнаружено, что магнитные состояния орторомбической фазы чувствительны к ионному спиновому упорядочению и свойствам основного состояния, которые можно ясно наблюдать по электронной структуре и магнитным характеристикам. Далее обсуждена внутренняя связь между положением основного состояния, магнитной анизотропией и переходами магнитного порядка. Показано, что переход спиновой переориентации происходит в плоскости *ac*. По спектрам диэлектрической функции в диапазоне 0-5,5 эВ значения оптической ширины запрещенной зоны оказываются близкими к 2,6019 эВ. Кроме того, полоса оптического поглощения демонстрирует синее смещение при переходе от гексагональной к орторомбической фазе. Эти результаты могут быть использованы для оценки магнитных и оптических свойств ферритов лантаноидов.

Редкоземельному мультиферроику $YbFO$, как и всем ортоферритам при высоких температурах, характерен слабый антиферромагнетизм, обусловленный неколлинеарным расположением спинов ионов железа Fe^{3+} . Редкоземельные ионы *R* находятся в неупорядоченном парамагнитном состоянии в пустотах между кислородными октаэдрами FeO_6 .

Кристаллическая структура этих соединений подробно изучена Марезио и Дернье [14]. Кристаллографическая симметрия ортоферритов $RFeO_3$ совпадает с магнитной и описывается ромбической пространственной группой $D_{2h}^{16} - Pbnm$. В элементарной ячейке содержится четыре иона железа и четыре редкоземельных иона. Согласно [15], ячейка имеет искажение, связанное с наклонами октаэдров FeO_6 вокруг орторомбических осей b и c . В [13] показано, что ориентационный переход спина происходит в плоскости ac . Эти наклоны приводят к отклонению связей $Fe - O - Fe$ от 180° . Экспериментально подтверждено, что благодаря взаимодействию Дзялошинского-Мория [16] и вращению октаэдра FeO_6 , ортоферриты $RFeO_3$ имеют антиферромагнитную конфигурацию и макроскопический магнетизм [17]. Системы $RFeO_3$ имеют два типа магнитных подрешеток: $3d$ -электрон подрешетки Fe и $4f$ -электрон подрешетки R , а также три различных сверхобменных взаимодействия $Fe^{3+}-Fe^{3+}$, $R^{3+}-R^{3+}$ и $Fe^{3+}-R^{3+}$, которые определяют их магнитные свойства при различных температурах и внешних полях [18].

При охлаждении до 600 - 700 К от более высоких температур, соответствующих парамагнитному состоянию, $RFeO_3$ переходят в антиферромагнитное упорядоченное состояние. Температура антиферромагнитного упорядочения T_N для различных $RFeO_3$ различна и растет с ростом ионного радиуса r [19,20]. Поэтому $LaFeO_3$ имеет самую высокую температуру Нееля T_N (740 К), а $LuFeO_3$ - самую низкую (623 К). Согласно [20], у $YbFO$ температура $T_N = 627$ К. Взаимодействие между подрешетками Fe^{3+} и R^{3+} отвечает за многие статические и динамические свойства, а также за спиновые ориентационные фазовые переходы первого и второго рода. При спин-ориентационных переходах первого рода происходит скачкообразное изменение параметра упорядочения θ , являющегося углом поворота магнитного момента относительно b и c осей кристалла. Согласно [21], этот угол напрямую определяет расстояние между $2p$ -орбиталями кислорода и $3d$ -орбиталями железа, которые ответственны за электрические и

оптические свойства. В большинстве ортоферритов переходы второго рода связаны с непрерывным вращением слабого ферромагнитного момента подрешеток Fe^{3+} и индуцированного момента в R^{3+} - подсистеме. В обоих случаях фазового перехода магнитная симметрия в точке перехода меняется скачком [22]. Начало и завершение спонтанного ориентационного фазового перехода происходит при температурах T_1 и T_2 , являющихся температурами фазового перехода второго рода. Скошенная фаза существует в узком диапазоне $T_1 - T_2$, и у $YbFO$ $T_1 = 7.95$ К, а $T_2 = 6.80$ К [23]. Другим непосредственным доказательством того, что спонтанная переориентация осуществляется путем двух фазовых переходов второго рода, могут служить данные по измерению теплоемкости, полученные для $YbFO$. В этом случае также при температурах начала T_1 и конца T_2 процесса переориентации спинов наблюдались скачки теплоемкости, указывающие на наличие фазовых переходов второго рода [22]. Магнитные группы и спиновые конфигурации ортоферритов даны в [24].

Анализ литературных источников, в том числе и цитированных выше, показывает, что в основном они посвящены изучению низкотемпературных свойств редкоземельных ортоферритов. Однако наиболее востребованными функциональными устройствами являются те, которые работают при комнатных и более высоких температурах.

Феррит-гранаты (RIG) - это многоосные ферромагнетики со сложной магнитной структурой, образованной обменным взаимодействием ионов железа и редкоземельных ионов. Ферритовые гранаты имеют химический состав $\{R_3^{3+}\}(Fe_3^{3+})[Fe_2^{3+}]O_{12}$, где R - ионы редкоземельных элементов или ионы Y^{3+} [25,26]. Они могут использоваться в устройствах магнитной записи и проявлять гигантскую магнитострикцию при низких температурах [15], а также могут использоваться в лазерной промышленности. Некоторые из них, такие как железо-иттриевый гранат (ЖИГ), широко используются в качестве фазовращателей, циркуляторов и магнитных устройств в микроволновой технологии из-за низких диэлектрических потерь, высокого электрического

сопротивления, низкого коэрцитивного поля и контролируемой намагниченности насыщения [27,28]. Известно, что легирование более крупными редкоземельными элементами (химические дефекты) приводит к изменению свойств ЖИГ. Например, ЖИГ, легированные Се или Вi, обладают высоким фарадеевским вращением и низкими оптическими потерями, что делает их пригодными для применения в качестве оптических изоляторов в фотонных волноводах для телекоммуникаций [29]. Известно, что доменная структура редкоземельных феррит-гранатов становится лабильной в области магнитного ориентационного фазового перехода, и подвижность доменных границ существенно изменяется. Поэтому внешние воздействия (электрическое и магнитное поля, давление и др.) вблизи температуры магнитного фазового перехода T_N должны существенно влиять на конфигурацию доменной структуры и физические свойства ферритовых гранатов [22].

В [30] приведены магнитооптические данные для пленки феррит-граната $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной ~ 10 мкм, выращенной эпитаксиально на подложке из гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ типа (111). Особенностью данной структуры является то, что параметры объемного материала, из которого выращена пленка, примерно равны параметрам подложки. Исследованы температурная и полевая зависимости фарадеевского вращения, а также температурная зависимость доменной структуры в нулевом поле. Найдена точка компенсации структуры $T_{\text{comp}} = 127$ К. Показано, что в этой точке температурная зависимость характерного размера доменной структуры расходится. На основании полученных результатов установлено, что магнитная анизотропия материала определяется как одноосным, так и кубическим вкладом, каждый из которых характеризуется различной температурной зависимостью. Сложная форма петель гистерезиса и резкие изменения картины доменов с температурой указывают на наличие коллинеарно-неколлинеарных фазовых переходов.

Многие исследования RIG сосредоточены на теоретических аспектах;

например, RIG от La до Lu (включая Y) систематически изучались с использованием спин-поляризованных расчетов функционала плотности [31], но экспериментальных данных мало.

Теоретически все редкоземельные элементы могут образовывать структуру граната и обладать свойствами, аналогичными ЖИГ, который включает аналогичную точку Кюри [32]; они принадлежат к пространственной группе симметрии $Ia\bar{3}d$ с кубической структурой, и каждая элементарная ячейка содержит 160 атомов, 96 – O^{2-} , 40 – Fe^{3+} , 24 – R^{3+} [33]. Катионы расположены в тетраэдрах (24d), октаэдрах (16a) и додекаэдрах (24c) (см. рис. 1). Додекаэдрические позиции заняты редкоземельными ионами, тогда как ионы Fe^{3+} занимают другие позиции: два иона Fe^{3+} в a -позициях (октаэдрические позиции) и три иона Fe^{3+} в d -позициях (тетраэдрические позиции) расположены антипараллельно, что может приводить к возникновению суммарного момента в d -положениях и ферромагнитному взаимодействию [34,35].

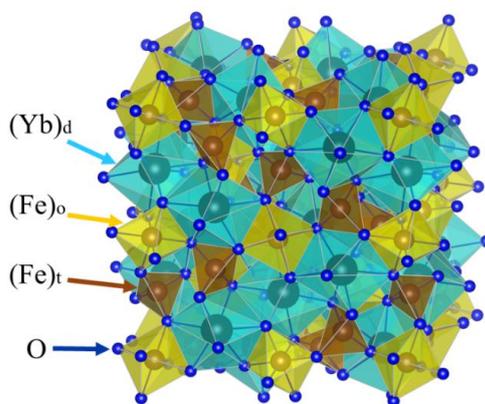


Рисунок 1 - Схематическое изображение кристаллической структуры $Yb_3Fe_5O_{12}$

Наиболее сильное обменное взаимодействие наблюдается в цепочке (Fe) - O - [Fe], где валентный угол составляет $\sim 127^\circ$. Три обменных взаимодействия катионов через ионы кислорода расположены в додекаэдрах, {R}-O-(Fe), {R}-O-[Fe] и {R}-O-{R}. Первое с тетраэдрическим железом - это самые сильные, но они намного слабее, чем взаимодействие двух подрешеток железа [26,36].

Ранее было изучено влияние интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией на структуру и физические свойства феррит-граната $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и получен состав нанометрового масштаба [37]. В этой и работах [38,39] показано влияние структурных дефектов на магнитные и электрофизические свойства ферритовых гранатов, и получены важные результаты. Поэтому для нас представляло интерес изучение физических свойств наноструктурированного $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Следующими составами, обладающими мультиферроидными свойствами, является $\text{ReMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. В работе [40] изучен $\text{GdFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), полученный путем твердофазной реакции. Изученные ИК-спектры с преобразованием Фурье (FTIR) отражают характерный пик полосы Fe–O при $\sim 559 \text{ см}^{-1}$ для образца GdFeO_3 и сдвинуты до 579 см^{-1} замещением ионов Mn, что означает октаэдрическую группу FeO_6 структуры перовскита. Изменение теплового потока и удельной теплоемкости при постоянном давлении (C_p) с повышением температуры в этой работе контролировали с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА). Наблюдалась аномалия теплоемкости вблизи температуры Нееля (565 K) GdFeO_3 . Этот пик далее смещается в сторону более низкой температуры при легировании марганцем. Кроме того, замещение Mn в GdFeO_3 снижает значения C_p . Спектры поглощения УФ-видимой области демонстрируют две заметные полосы в ультрафиолетовой области, и было обнаружено, что ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением содержания Mn.

В [41] представлены результаты процесса синтеза $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ традиционным методом твердофазной реакции. Показано, что степень замещения порождает тенденцию к увеличению параметров решетки a и c , в то время как для b уменьшается так же, как и для объема элементарной ячейки. Изменение параметров решетки напрямую влияет на октаэдрические искажения, т. е. с увеличением степени замещения (увеличением параметра c) октаэдры стремятся располагаться друг над другом вдоль оси c . Измерения температурной зависимости намагниченности проводились при температуре

выше комнатной в диапазоне от 300 до 860 К с приложенным полем 20 Э и ниже комнатной температуры в режимах охлаждения в поле (FC) и в режиме охлаждения без поля (ZFC) в диапазоне от 4,2 до 300 К с приложенным полем 200 Э. Магнитное поведение выше комнатной температуры является парамагнитным для используемых значений x , с другой стороны, при низких температурах ($T < 30\text{K}$) наблюдаются магнитные фазовые переходы, связанные с появлением антиферромагнитной фазы. Кроме того, для $x = 0,1$ производная намагниченности показывает пик около 31 К, связанный с ферримагнитным переходом для этого материала. Подгонка Кюри-Вейса выявляет антиферромагнитное (ферримагнитное) поведение материалов, а также показывает, что конфигурации с $x = 0$ и $x = 0,2$ имеют эффективный магнитный момент, очень близкий к соответствующему значению нелегированного материала, в то время как для $x = 0,1$ наблюдается высокое значение, подтверждающее ферримагнитное поведение этой конфигурации.

Другой редкоземельный мультиферроик $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ интересен тем, что он является потенциальным кандидатом для использования в качестве функционального элемента в устройствах хранения информации, магнитоэлектрических сенсорах и т. д. [42–45]. Такие приложения основаны на наличии в YbMF магнитной и сегнетоэлектрической подрешеток и возможности перекрестного воздействия на них электрическим и магнитным полями соответственно. Исходная компонента YbMnO_3 кристаллизуется в гексагональной сингонии (далее $h\text{-YbMO}$), а вторая компонента YbFeO_3 кристаллизуется в гексагональной (далее $h\text{-YbFO}$) и орторомбической (далее $o\text{-YbFO}$) сингониях [46–48]. Гексагональный $h\text{-YbMO}$ представляет собой мультиферроик с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c = 993\text{ K}$ [49]. Температура антиферромагнитного фазового перехода в разных работах различается: согласно [50–53], антиферромагнитный переход в этих манганитах происходит при $T_N \approx 70\text{--}130\text{ K}$, согласно другим источникам [42,54], T_N составляет 81 К и 82 К соответственно. Стабильная орторомбическая фаза $o\text{-YbMO}$ может быть получена при нагревании

гексагонального h-YbMO под давлением 5 ГПа и температуре 1100 °C [55] или закалкой под высоким давлением [56]. Согласно [57], магнитный фазовый переход происходит при $T_N = 43$ К. Гексагональный h-YbFO также является мультиферроиком [58]. При комнатной температуре его пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3cm$, и он характеризуется двумя сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Температура перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу $T_{c1} = 470$ К, а переход между сегнетоэлектрическими фазами происходит при температуре $T_{c2} = 225$ К. Температура Нееля $T_N = 120$ К [59]. Симметрия выше 470 К описывается пространственной группой $R\bar{6}_3cm$ [60]. При температурах ниже 1000 К сегнетоэлектричество в h-RMnO₃ и h-RFeO₃ индуцируется искажением решетки с углом наклона (θ) тригональной бипирамиды FeO₅ (или MnO₅). В орторомбической фазе o-YbFO является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 627$ К и описывается пространственной группой симметрии Pbnm [20]. Согласно [61], никаких сегнетоэлектрических свойств у o-YbFO не обнаружено. При комнатной температуре структура и физические свойства редкоземельных манганитов (ReMnO₃) и редкоземельных ортоферритов (ReFeO₃) изменяются в зависимости от радиуса ионов Re^{3+} [62]. Составы ReMnO₃ с большим ионным радиусом Re^{3+} , чем у Dy (1,05 Å), имеют орторомбическую искаженную кристаллическую структуру типа перовскита, тогда как составы с меньшим ионным радиусом Re^{3+} , чем у Dy, имеют гексагональную кристаллическую структуру [51,63,64]. YbMF может кристаллизоваться в разных группах пространственной симметрии в зависимости от молярных отношений Fe/Mn; поэтому физические свойства YbMF можно целенаправленно изменять в широких пределах [42,50,54]. Обнаружено, что температура Нееля T_N гексагональных манганитов YbMnO₃, легированных ионами Fe^{3+} , увеличивается с 81 до 116 К (для YbMn_{0.45}Fe_{0.55}O₃), а кристаллы YbMn_{0.45}Fe_{0.55}O₃ проявляют антиферромагнитные свойства. Кроме того, его намагниченность $M(H)$ более чем в 100 раз выше, чем у YbMnO₃ [54].

Мессбауэровские спектры гексагональной и орторомбической фаз соединений $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ изучались в работах [50,65], а магнитная восприимчивость – при охлаждении в нулевом поле (ZFC) [54]. Однако составы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ не исследовались методами диэлектрической, ИК-Фурье и оптической абсорбционной спектроскопии во всем диапазоне концентраций; данных об их магнитодиэлектрических свойствах практически нет. Также нет данных о морфотропной области (МО) этих композиций.

Выводы I главы

1. Показано, что общим для редкоземельных ортоферритов ReFeO_3 является то, что их парамагнитное состояние сохраняется в зависимости от атомного номера Re до температуры 600-700 К, ниже которой они переходят в антиферромагнитное упорядоченное состояние.
2. Температура Нееля T_N ортоферритов зависит от ионного радиуса Re : чем больше ионный радиус Re , тем больше T_N .
3. Для ортоферритов характерен спин-ориентационный фазовый переход первого и второго рода, и параметром упорядочения перехода первого рода выступает угол поворота магнитного момента относительно осей c и b .
4. Переходы второго рода обусловлены непрерывным вращением слабого ферромагнитного момента подрешеток Fe^{3+} и индуцированного момента Re^{3+} .
5. Магнитная симметрия в точке фазовых переходов меняется скачком.
6. Начало и завершение спонтанного ориентационного фазового перехода происходит при температурах T_1 и T_2 , являющихся температурами фазового перехода второго рода.
7. Из обзора следует, что на магнитные и электрофизические свойства ферритовых гранатов $\text{Re}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ оказывает сильное влияние структурные дефекты.
8. В зависимости от молярных отношений Fe/Mn феррит-манганит иттербия $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ может кристаллизоваться в разных группах пространственной симметрии, и его намагниченность многократно больше намагниченности YbMnO_3 .
9. Показано, что легирование YbMnO_3 ионами Fe^{3+} приводит к увеличению T_N , и он проявляет антиферромагнитные свойства.

Глава II. Методика приготовления образцов и оборудование

2.1. Получение образцов

Исследуемый в данной работе гексаферрит железо-иттербиевый гранат $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YbIG) был получен твердофазным методом, для чего использовали порошки Yb_2O_3 и Fe_2O_3 чистоты 99.9% (Sigma-Aldrich), взвешенные по стехиометрической формуле. Эту смесь растирали в агатовой ступке в течение 4 часов в присутствии этанола, а затем полученный состав помещали в закрытый платиновый тигель. Синтез проводили при температуре 1450 °С в течение 10 часов в высокотемпературной печи. Затем печь выключали и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения синтезированный YbIG растирали в агатовой ступке в течение 1 часа и проверяли на наличие примесных фаз с помощью рентгеновского дифрактометра.

Наноструктурирование осуществлялось путем помещения предварительно синтезированных равных порций порошков YbIG между наковальнями Бриджмена, при этом нижняя наковальня вращалась с угловой скоростью 12,56 радиан в час. Параметр ζ , характеризующий сдвиговую деформацию, определяли по формуле:

$$\zeta = \ln(vr/d) \quad (1)$$

где v — угол поворота, r — радиус наковальни, d — толщина образца.

При этом сжимающая сила наковальни оставалась постоянной. Этот метод активации приводит к генерации структурных дефектов высокой концентрации (дислокаций и точечных дефектов), диспергированию кристаллитов, наноструктурированию и рекристаллизации при определенных давлениях [37,66–72]. Приложенное давление варьировалось от образца к образцу в диапазоне от 0.1 до 1 ГПа. Чтобы получить достаточное количество образцов, процедура была повторена по десять раз для каждого давления. Затем образцы растирали в порошок в агатовой ступке в течение 0.5 часа.

Для электрофизических измерений были спечены образцы в виде дисков диаметра 10 мм при температуре 1200 °С в течение 2 часов. В качестве электродов для всех образцов, изученных в диссертации, применялась мелкодисперсная серебряная паста, которая вжигалась при температуре 750 °С в течение 15 мин. Механически активированные порошки прессовали в цилиндры и спекали при 1100 °С в течение 1 часа для измерения спектров оптического поглощения. Для изучения ИК-спектров наноструктурированные порошки смешивали с KBr в весовом соотношении 1:100 и прессовали в диски толщиной 1 мм и диаметром 13 мм.

Для получения ортоферрита YbFeO_3 были взяты также оксиды Yb_2O_3 и Fe_2O_3 чистоты 99.9% в соответствующих стехиометрических соотношениях и перемешаны в агатовой ступке в течение 2 часов в присутствии этанола. С целью удаления влаги, полученный состав сушили в термостате при 200 °С. Далее состав перетирали и помещали в платиновый тигель с крышкой и синтезировали в печи при 1200 °С в течение 14 часов в атмосфере воздуха, после чего печь выключали и охлаждали до комнатной температуры. Синтезированный YbFO был дополнительно измельчен до порошкообразного состояния и изучен на рентгеновском дифрактометре. Затем одинаковые весовые порции порошка YbFO были механически активированы между наковальнями Бриджмена при различных давлениях. При этом нижняя наковальня вращалась со скоростью 3 об/ч. Число оборотов для каждого образца равнялось двум.

Далее кристаллическая структура стартового и механоактивированных порошков уточнялась с помощью программ Powder Cell 2.3 и FullProf Suite 2000 методом полнопрофильного анализа Ритвельда, изучалась методами FTIR, магнитных измерений и электронной микроскопии при комнатной температуре. Из семи механически активированных при одном и том же давлении одинаковых весовых частей порошка YbFO при давлении 2 кН были спрессованы по одному образцу диаметром 10 мм и толщиной около 1 мм для дальнейшего спекания керамики. Таких образцов,

механоактивированных при различных давлениях, было приготовлено 10 штук. Все образцы спекались вместе при 900 °С в течение 2 часов. В зависимости от давления механической активации, плотность керамических образцов имела разброс от 6.65 до 7.10 г/см³.

Исследуемые в настоящей работе составы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ были получены методом твердофазной реакции, для чего использовали оксиды Yb_2O_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 ($\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)). Одиннадцать различных мольных долей ($x = 0.0 - 1.0$ с шагом 0.1) перемешивали и растирали в агатовой ступке в присутствии этанола в течение 3 ч. После этого каждую смесь прессовали в диски диаметром 6 мм и толщиной 1 мм под давлением 120 МПа. Затем составы помещали в закрытый платиновый тигель. Синтез проводили в платиновом тигле в высокотемпературной печи с термостабилизацией при 1250 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха, после чего печь выключали и охлаждали до комнатной температуры. Для получения керамического образца каждый предварительно синтезированный образец растирали в агатовой ступке в присутствии этанола в течение 0.5 ч, затем прессовали в диск диаметром 6 мм и толщиной 1 мм под давлением 200 МПа. Спекание керамики проводили в печи с термостабилизацией при 1150 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

Изученные в диссертации наноструктурированные композиции $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ получены методом твердофазной реакции с использованием оксидов Yb_2O_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 ($\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 99,9 \%$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \geq 99,9 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 99,9 \%$). Одиннадцать различных мольных фракций ($x = 0.0-1.0$ с шагом 0.1) смешивали и растирали в агатовой ступке в течение 3 ч в присутствии этанола. После этого из каждой смеси формовали цилиндр диаметром 20 мм и толщиной 5 мм под давлением 200 МПа. Синтез всех цилиндрических образцов проводили одновременно в печи с термостабилизацией при 1150 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Тридцать одинаковых порций синтезированных порошков каждой концентрации подвергали механоактивации между наковальнями Бриджмена при давлении 1 ГПа.

Фазовый анализ синтезированных и механоактивированных композиций проводили на рентгеновском дифрактометре.

2.2. Измерительная аппаратура

Для анализа морфологии порошковых образцов использовали растровый электронный микроскоп (Carl Zeiss EVO 40, Германия) ЮНЦ РАН. Наличие примесной фазы и параметры кристаллической решетки образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ с шагом $2\theta = 0,01^\circ$ и временем сбора данных 0,1 с в каждой точке. Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на спектрометре FSM-1202 (Infraspec Co. Ltd) с разрешением 2 см^{-1} методом изотермического пропускания. Магнитные свойства исследовали на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 7404 при комнатной температуре. Спектры оптического поглощения исследованы на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 при комнатной температуре. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучались с помощью спектрометра X-диапазона на частоте 9,36 ГГц. Спектроскопию импеданса при высокой температуре проводили с помощью измерителя PARSTAT 2000 МИИ ИМ ЮФУ. Анализ диэлектрических свойств проводили на автоматическом измерителе иммитанса E7-20 производства Минского НИИ приборостроения (МНИПИ, Беларусь), а также анализатора диэлектрических свойств высокого разрешения Novocontrol Alpha-A, снабженной как низкотемпературной, так и высокотемпературной приставками. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса контролировали с помощью лабораторной установки, собранной по схеме Соьера-Тауэра и сопряженной с компьютером. Магнитодиэлектрические и магниторезистивные свойства изучали с помощью электромагнита с индукцией 2 Тл, блока развертки магнитного поля и лабораторной приставки для образцов с регулировкой температуры от азотных до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2). Установка для механоактивации, основу которой составляют наковальни Бриджмена, гидравлический домкрат с 5 тонным усилием и шаговый

двигатель с контроллером, была собрана в лаборатории МИИ ИМ ЮФУ (см. рис. 3).

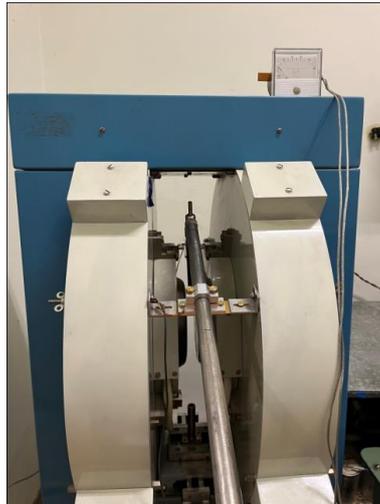


Рисунок 2 - Лабораторная установка для магнитных и гальваномагнитных исследований керамических образцов



Рисунок 3 - Лабораторная установка для механоактивации порошков

Для автоматизации измерения петель гистерезиса $P(E)$, диэлектрических и магнитодиэлектрических измерений были написаны соответствующие программы на платформе LabVIEW.

Выводы II главы

1. Синтезированы и получены наноструктурированные порошковые образцы ортоферрита YbFeO_3 , железо-иттербиевого граната $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и сложного состава $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
2. Спечены керамические образцы из наноструктурированных при различных давлениях порошков YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
3. Проведен фазовый анализ всех составов.
4. Разработана установка для механического силового воздействия (механоактивации) в сочетании со сдвиговой деформацией.
5. Автоматизирована установка, собранная по схеме Соьера –Тауэра для исследования сегнетоэлектрических петель гистерезиса.
6. Разработана и автоматизирована установка для проведения диэлектрических, магнитных и гальваномагнитных измерений в магнитном поле до 2 Тл от азотных температур до 600 °С.
7. Все измерительные приборы аттестованы и имеют заводские стандарты.

Глава III. Характеризация кристаллической структуры образцов

3.1. Электронная микроскопия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Использование вращающейся наковальни Бриджмена для механической активации вызывает большую деформацию сдвига и выделяет большое количество тепла, что приводит к сложным изменениям морфологии и микроструктуры образца [73]. На рис. 4 показаны изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: эталонного (*a*, *в*) и механически активированных порошков YbIG при 350 МПа (*б*) и 750 МПа (*г*). После механической активации более крупные частицы были покрыты «слоем» более мелких частиц, образовавшихся при измельчении. Они объединены в конгломераты, представляющие собой совокупность частиц с определенной концентрацией и типом структурных дефектов. Следовательно, механически активированные порошки под определенным давлением также находятся в соответствующих метастабильных состояниях, и эти состояния могут определять физико-химические свойства порошков и керамики, спеченной из этих порошков [74].

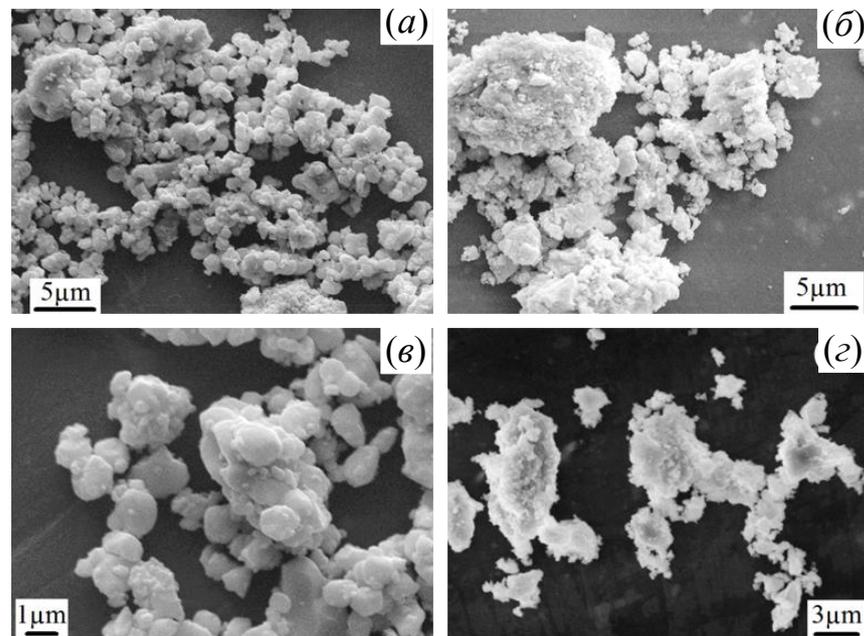


Рисунок 4 - Микрофотографии эталонного $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - (*a*), (*в*), механически активированного под давлением 350 МПа - (*б*), 750 МПа - (*г*)

3.2. Электронная микроскопия ортоферрита иттербия

Электронные микрофотографии стартового и одного из механоактивированных при давлении 950 МПа образцов приведены на рис. 5(а) и рис. 5(б), соответственно. На вставках даны увеличенные части соответствующих образцов. Характерной для всех перетертых после механоактивации порошков является наличие множества неизометрических частиц, которые в свою очередь представляют собой конгломераты, образованные из более мелких частиц. Из-за разной концентрации структурных дефектов в каждом образце они также находятся в различных метастабильных состояниях. Это означает, что при спекании керамики из таких порошков, энергия активации диффузионных процессов для них различна, и однозначно она меньше, чем для неактивированного порошка.

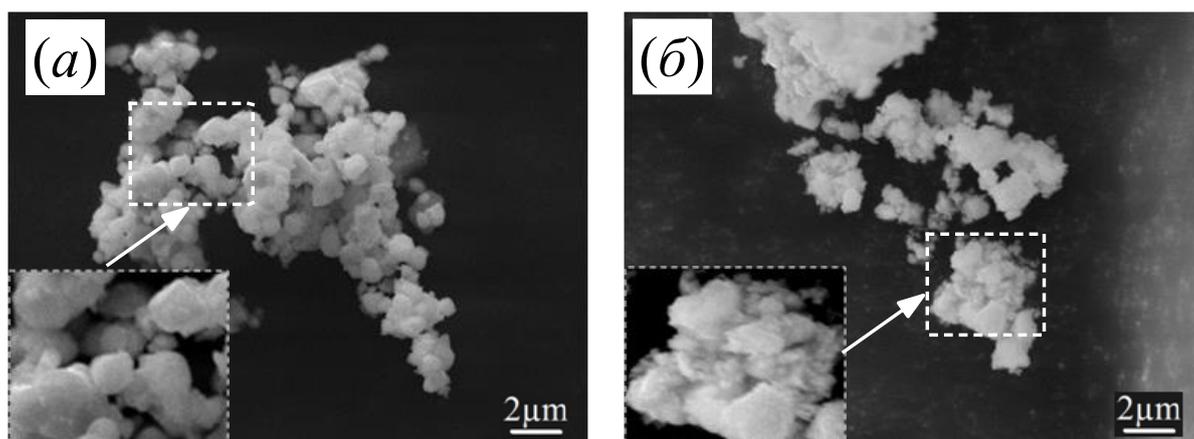


Рисунок 5 - Электронные микрофотографии стартового (а) и механоактивированного при давлении 900 МПа (б) порошковых образцов YbFeO_3

3.3. Электронная микроскопия $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Электронные микрофотографии сколов керамик $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 1.0$) представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, керамики достаточно пористые, и особых различий габитусов кристаллитов разных составов визуально не заметно, так как они имеют округлые формы. Средний размер кристаллитов имеет разброс в интервале 1-2 мкм. Плотность керамики

оценивали по методу гидростатического взвешивания, концентрация пор определялась как разница между рентгеновской плотностью и плотностью, полученной гидростатическим взвешиванием. Результаты этих измерений приведены в таблице 1. Проверка валентности Mn и Fe XANES показала, что они имеют валентности, равные трем. Результаты измерений приведены в Приложении 1.

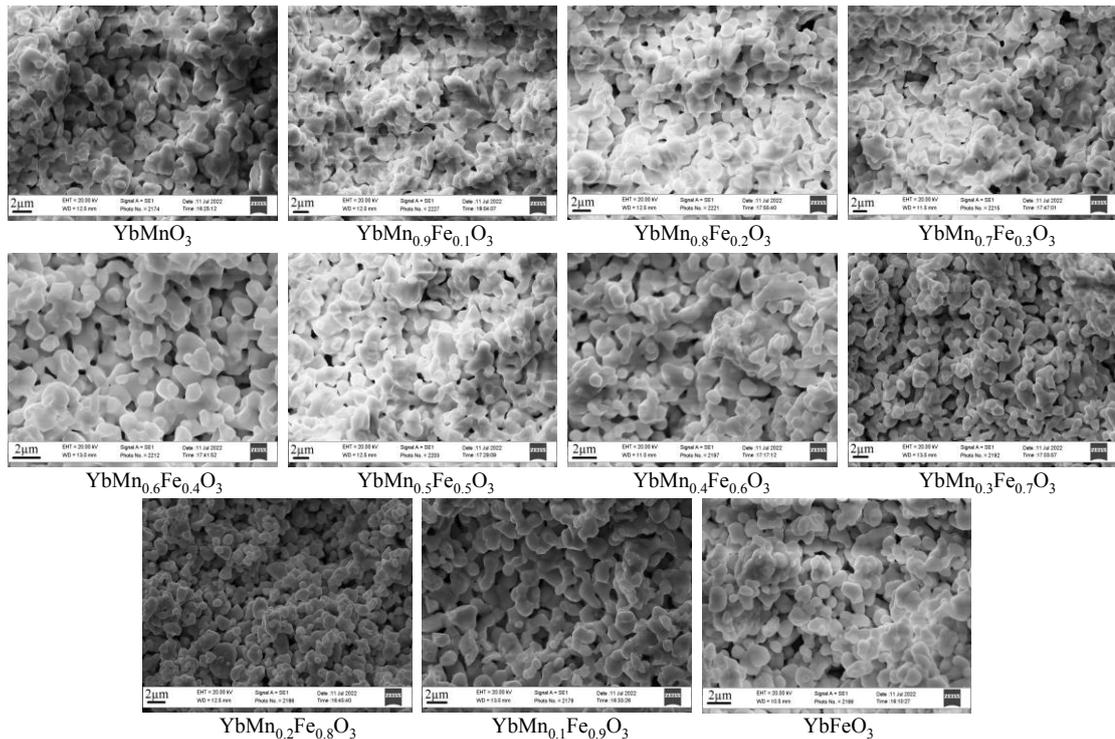


Рисунок 6 - Электронные микрофотографии составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Таблица 1 - Концентрационная зависимость плотности и пористости керамических образцов $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

Название образца	Плотность (г/см^3)	Пористость (%)
YbMnO_3	6.54	32.26
$\text{YbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	6.56	22.46
$\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	6.29	25.60
$\text{YbMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	6.76	23.96
$\text{YbMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	6.56	30.22
$\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	6.23	22.43
$\text{YbMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	6.76	34.57
$\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	6.57	33.15
$\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	6.80	41.11
$\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	6.84	33.28
YbFeO_3	6.87	36.83

Как видно из табл. 1, минимальные значения плотности и пористости имеет состав с $x = 0.5$. Однако монотонного изменения этих параметров с ростом концентрации Fe^{3+} не наблюдается.

3.4. Электронная микроскопия наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Электронные микрофотографии до и после механического воздействия при давлении 1 ГПа, полученные для состава $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, приведены на рис. 7(а) и 7(б), соответственно. Для других концентраций они аналогичны, поэтому они не приведены здесь. Характерным для наноструктурированного образца является ее рыхлая поверхность и отсутствие строго габитуса частиц. Причины такой морфологии частиц были изложены выше.

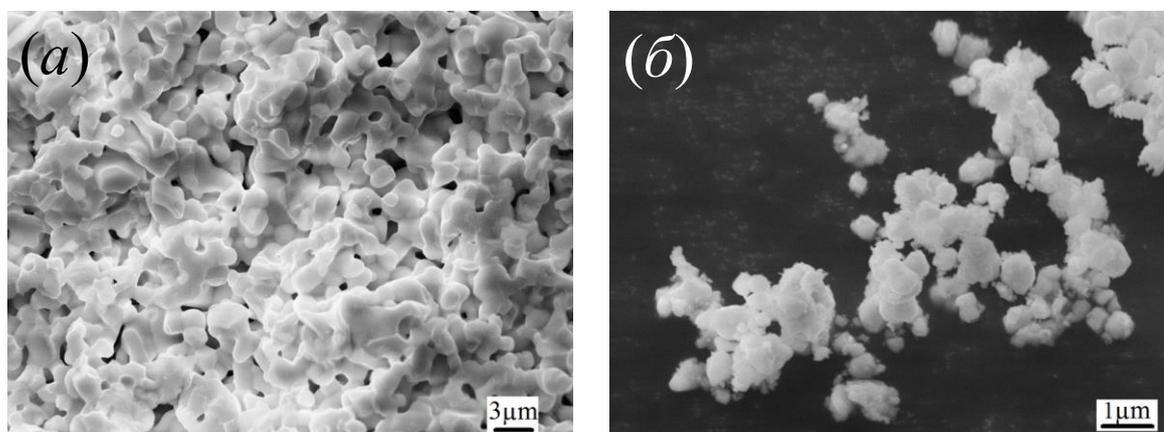


Рисунок 7 – Электронные микрофотографии стартового (а) и механоактивированного образцов порошка $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ при давлении 1 ГПа (б)

3.5. Рентгеновская дифракция граната иттербия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Кристаллическая структура YbIG была уточнена методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием Powder Cell 2.3 [75]. Рентгенограммы, полученные от эталонных и механически активированных образцов при комнатной температуре, показаны на рис. 8(а). Выбранный диапазон углов показан на рис. 8(б), где сдвиг и уширение брэгговских пиков YbIG наиболее заметны. Характерными особенностями дифрактограмм механически активированного YbIG являются размытие брэгговских пиков и их сдвиг влево по шкале углов дифракции. При этом диффузионный фон

значительно увеличился, что свидетельствует о наноструктурировании некоторых кристаллитов и частичной аморфизации их поверхностных слоев.

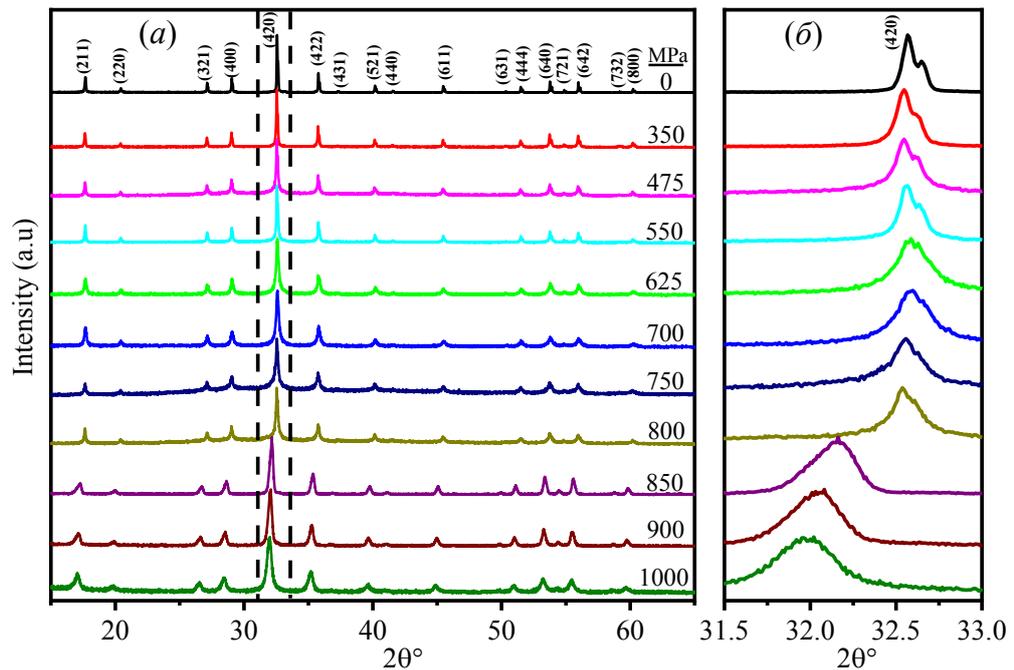


Рисунок 8 - (а) Дифрактограммы $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при различных давлениях механической активации, (б) дифракционный пик (420) размыт и смещен в выбранном угловом интервале

Топологические дефекты, распределенные по всему объему кристаллитов, приводят к значительному изменению дифракционной картины. Это можно наблюдать по смещению дифракционной картины, уширению брэгговских пиков и уменьшению интегральных интенсивностей. Однако более ценную информацию можно получить, изучая D и величину микродеформации $\Delta d/d$. В данном случае мы использовали метод аппроксимации для расчета D и $\Delta d/d$. Этот метод хорошо описан в [76]. Как показано на рис. 9, D уменьшается, а $\Delta d/d$ увеличивается с увеличением давления механической активации. Постоянная элементарной ячейки имеет резкий скачок при давлении 800 МПа из-за «разрыхления» кристаллической решетки (см. рис. 9). Это связано с резким увеличением концентрации дефектов структуры, особенно точечных.

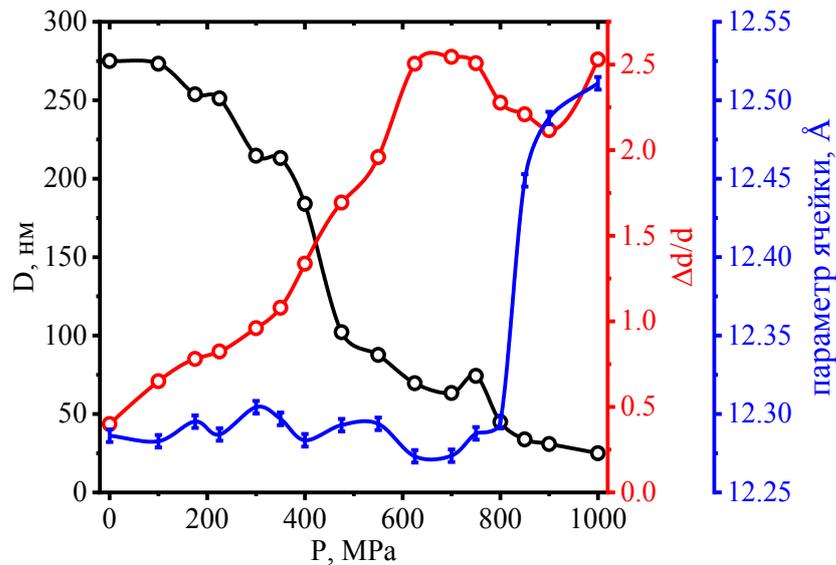


Рисунок 9 - Зависимости D (черный), $\Delta d/d$ (красный) и параметра ячейки (синий) от давления механической активации $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Плотность дислокаций образца, механоактивированного при давлении 800 МПа, почти утроилась по сравнению с плотностью дислокаций при 750 МПа (см. таблицу 2). Количество точечных дефектов в данной работе не оценивалось. В основном мы будем обсуждать краевые дислокации, плотность дислокаций ρ_D которых можно оценить по следующей формуле [77]:

$$\rho_D = 3nD^{-2}, \quad (2)$$

где $n = 1$, предполагая, что сетка дислокаций совпадает с границами зерен, обеспечивая максимальное расстояние между дислокациями и минимальные взаимные взаимодействия, D – размер области когерентного рассеяния.

Как показано в таблице 2, плотность дислокаций монотонно увеличивается с увеличением давления механической активации. Исключение составляет давление 750 МПа, при котором плотность дислокаций уменьшается. При этом давлении $\Delta d/d$ имеют тенденцию к уменьшению, а D незначительно увеличивается. Это возможно при условии, что в процессе механической активации порошка в нем развивается рекристаллизация за счет баллистической диффузии. Однако при

последующем увеличении давления механоактивации плотность дислокаций резко возрастает. Параллельно с этим увеличивается и концентрация точечных дефектов, что количественно отслеживается по изменению интегральной интенсивности дифрактограмм. Это некоторое пороговое давление, при котором количество структурных дефектов резко увеличивается и D имеет некоторый экстремум.

Таблица 2 - Зависимости плотности дислокаций от давлений механической активации $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

P, МПа	0	100	175	225	300	350	400	475
$\rho_D \cdot 10^9$, см ⁻²	4.0	4.0	4.6	4.7	6.51	6.6	8.8	28.7
P, МПа	550	625	700	750	800	850	900	1000
$\rho_D \cdot 10^9$, см ⁻²	39.0	62.0	74.0	54.0	148.0	262.0	314.0	480.0

В табл. 3 приведены расчетные значения силовых постоянных для кристаллитов разного размера.

Таблица 3 - Зависимость размеров наночастиц, волновых чисел полос поглощения и силовых констант от давлений механоактивации, $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

P, МПа	D, нм	$(\text{Fe-O})_t$, см⁻¹	Силовая пост, (Н/см)	$(\text{Fe-O})_o$, см⁻¹	Силовая пост, (Н/см)	$(\text{Yb-O})_d$, см⁻¹	Силовая пост, (Н/см)
0	275	641	3.029	602	2.671	554	2.664
350	213	648	3.095	604	2.689	559	2.712
750	75	659	3.201	612	2.761	561	2.732
1000	25	652	3.133	608	2.725	560	2.722

Давление механоактивации 750 МПа, которому соответствуют размеры $D = 75$ нм и некоторый минимум дислокаций, является некоторым пороговым давлением, выше которого наблюдается резкий скачок дислокаций. При этом давлении наблюдаются максимальные значения волновых чисел додекаэдра $(\text{Yb-O})_d$, октаэдра $(\text{Fe-O})_o$ и тетраэдра $(\text{Fe-O})_t$.

3.6. Рентгеновская дифракция YbFeO_3

Обработка дифрактограмм YbFeO_3 полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof показала, что рентгенограммы индицируются в орторомбической сингонии с пространственной группой $D_{2h}^{16}-Pbnm$. На рис. 10(a) приведены дифракционные профили стартового и механоактивированных порошковых образцов, а на рис. 10(б) - выделенный угловой интервал, демонстрирующий смещение брэгговских пиков в зависимости от давления механоактивации.

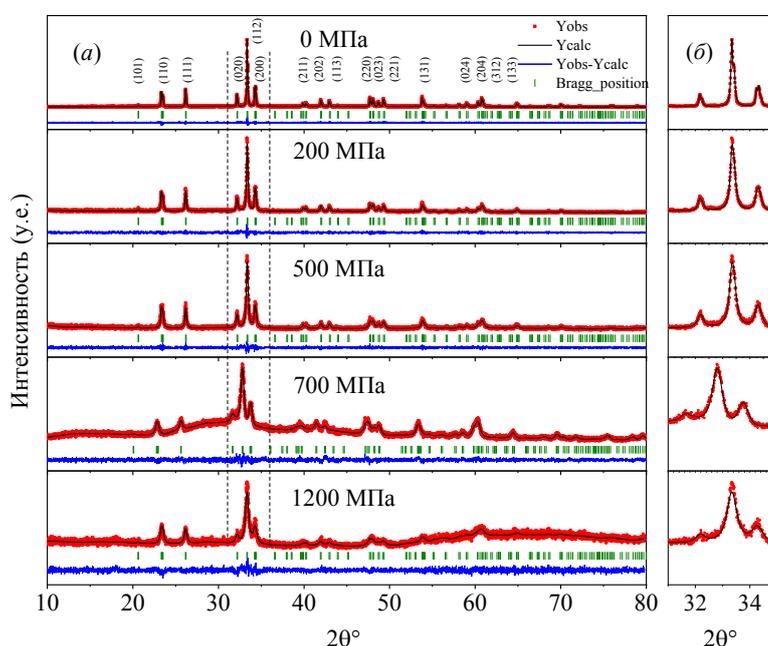


Рисунок 10 - Дифракционные профили стартового и наноструктурированных порошков YbFeO_3 (a) и выделенный угловой интервал (б)

По сравнению со стартовым образцом с ростом давления механоактивации брэгговский профиль наноструктурированных образцов размывается, интегральная интенсивность уменьшается, а диффузный фон увеличивается. Такое поведение обусловлено структурными изменениями порошков в процессе механической активации, которые мы более подробно рассмотрим ниже.

Далее рассмотрим поведение линейных параметров элементарной ячейки a , b и c , рассчитанных из дифракционных профилей. На рис. 11(a) приведены графики зависимостей этих параметров от давления механоактивации. Характерным для всех параметров является согласованное, но немонотонное изменение их с изменением давления механоактивации. Параметр b имеет резкий положительный скачок при $P = 750$ МПа и такой же резкий скачок вниз при $P = 1$ ГПа. Положительный скачок a и c наблюдается так же при давлении 750 МПа, но отрицательный скачок наблюдается при 1,1 ГПа.

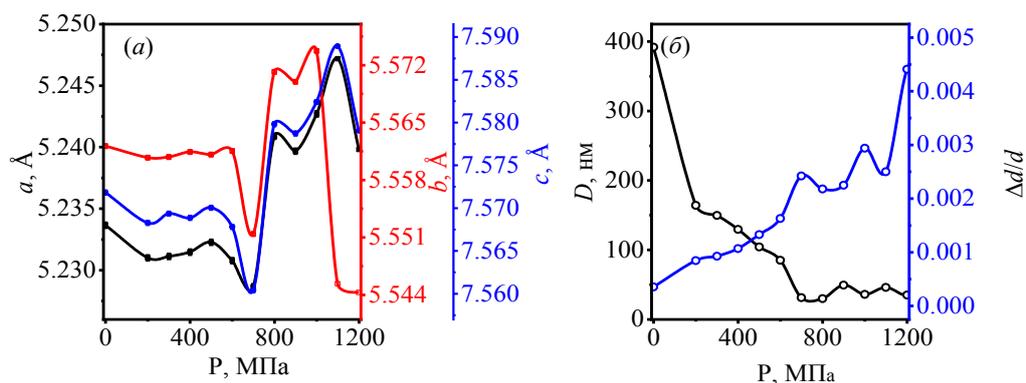


Рисунок 11 - Зависимость параметров элементарной ячейки (a), размеров областей когерентного рассеяния D и микродеформаций $\Delta d/d$ (b) от давления механоактивации YbFeO_3

Размеры областей когерентного рассеяния D и величины микродеформаций $\Delta d/d$, полученные путем обработки дифракционных профилей, с ростом давления механоактивации изменяются немонотонно (см. рис. 11(b)). Механоактивация при давлениях 900 и 1100 МПа сопровождается некоторым увеличением D и уменьшением $\Delta d/d$. Такая ситуация имеет место при динамической рекристаллизации. Рекристаллизационному процессу, происходящему при этих давлениях, свойственна миграция точечных дефектов, «залечивание» некоторой части дислокаций и изменение параметров элементарной ячейки [37,78].

Плотность дислокаций вычислялась как и в [69,70] по формуле (2). Результаты вычислений приведены в табл. 3. Как известно, чем меньше $\Delta d/d$ и больше D , тем совершеннее кристаллическая структура, однако изменения

линейных параметров элементарной ячейки не могут быть объяснены только изменением концентраций дислокаций и точечных дефектов.

Таблица 3 - Плотность дислокаций YbFeO_3 .

P , МПа	0	200	300	400	500	650
$\rho_D \cdot 10^9$, см ²	2	11	13	18	28	41
P , МПа	700	800	900	1000	1100	1200
$\rho_D \cdot 10^9$, см ²	303	337	123	231	141	245

Основные искажения идеальной перовскитовой структуры в ортоферритах можно свести к разворотам кислородных октаэдров относительно центральных ионов - ионов Fe^{3+} и небольшим деформациям октаэдров, а также к смещениям ионов R^{3+} в ab -плоскости [79].

Так как механоактивация представляет собой процесс механического силового воздействия с релаксацией механической энергии через различные каналы [80,81], кристаллическая решетка должна претерпевает заметные искажения и переходить в метастабильное состояние. Структура YbFeO_3 после механоактивации при различных давлениях визуализировалась нами с помощью программы Vesta 3 [82], а поведение углов наклона, поворотов и длин связей в кислородных октаэдрах FeO_6 контролировались с помощью программы Fullprof [83]. На рисунке 12(a-в) представлены модели таких искаженных структур и стартового образца.

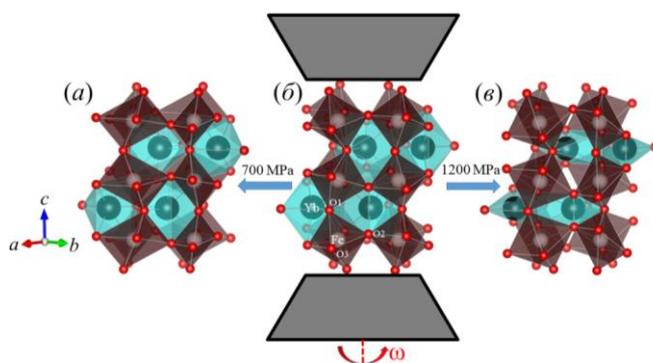


Рисунок 12 - Модельное представление структурных изменений YbFeO_3 при давлении 700 МПа - (a), стартовый образец - (б) и 1200 МПа - (в)

Данные углов наклона и длин связей для кислородного октаэдра FeO_6 приведены в табл. 4, из которой легко заметить, что с ростом давления механоактивации все эти величины существенно изменяются. По литературным данным угол наклона θ° YbFO , определяемый как $(180^\circ - \angle \text{Fe-O}_1\text{-Fe})/2$, равен 19° [17]. Значения θ° , полученные нами, расположены в интервале $18.85^\circ \div 24.4^\circ$. Значения угла вращения $\varphi^\circ = (90^\circ - \angle \text{O-O-O})/2$ между соседними октаэдрами также приведены в табл. 4. Практически таким же образом, как и следовало ожидать, изменяются углы и длины связей в додекаэдрах YbO_8 (см. рис. 13). В табл. 5 приведены длины связей YbO_8 .

Таблица 4 - Углы наклона θ , поворота φ октаэдров и длины связей YbFeO_3

P , МПа	θ°	φ°	Fe-O_2 , Å	Fe-O_3 , Å	Fe-O_1 , Å
0	18.88	11.9	2.024	2.004	2.002
200	18.87	12.4	2.034	1.983	2.002
300	18.85	10.3	2.035	1.955	2.002
400	19.88	12.4	2.024	1.984	2.012
500	19.95	13.8	2.054	1.964	2.023
600	18.87	12.4	2.091	1.961	2.014
700	20.33	3.3	2.375	1.496	2.023
800	23.97	2.5	2.054	1.964	2.022
900	20.42	7.2	2.083	1.833	2.021
1000	12.69	9.6	2.041	1.891	2.022
1100	28.45	7.5	2.006	1.950	2.051
1200	22.58	1.7	2.315	1.915	2.061

Таблица 5 - Длины связей додекаэдра YbO_8 ортоферрита YbFeO_3

P , МПа	Yb-O_1 , Å	Yb-O_2 , Å	Yb-O_3 , Å	Yb-O_4 , Å	Yb-O_5 , Å
0	2.29	2.23	2.66	2.47	2.30
200	2.27	2.21	2.66	2.48	2.31
300	2.25	2.20	2.66	2.48	2.31
400	2.27	2.17	2.64	2.50	2.29
500	2.25	2.20	2.66	2.48	2.23
600	2.26	2.21	2.64	2.49	2.28
700	3.11	2.53	2.57	2.57	3.48
800	2.23	2.20	2.67	2.47	2.24
900	2.52	1.92	2.75	2.31	2.53
1000	2.30	2.19	2.68	2.44	2.29
1100	2.50	2.04	2.93	2.14	2.39
1200	2.52	1.9	2.87	2.19	2.5

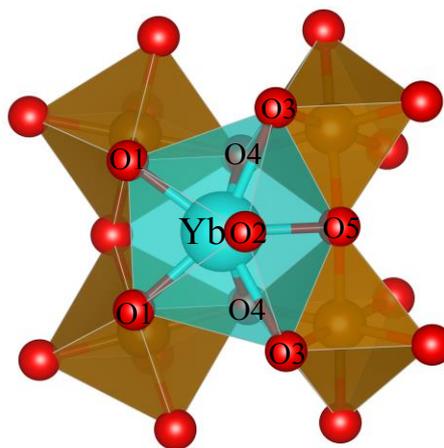


Рисунок 13- Модельное представление додекаэдра YbO_8 в окружении октаэдров FeO_6

Искажения кислородного октаэдра FeO_6 и додекаэдра YbO_8 , представляющие собой смятия, изменение углов наклона и длин связей, в свою очередь влияют на электрические, колебательные и магнитные свойства $YbFeO_3$, которые мы рассмотрим более подробно в следующих разделах.

Таким образом, на основании вышеприведенных результатов сформулировано **первое** научное положение, выносимое на защиту:

Обнаружены критические давления механической активации, равное 700 МПа для ортоферрита иттербия $YbFeO_3$ и 750 МПа для феррит-граната иттербия $Yb_3Fe_5O_{12}$, при которых все длины связей Fe-O кислородных октаэдров FeO_6 и Yb-O додекаэдров YbO_8 обоих составов имеют максимальные значения, кроме связей Fe-O₃ и Yb-O₃, которые имеют минимальные значения. Формируемые при этих давлениях наночастицы $YbFeO_3$ имеют размер ~ 50 нм, а $Yb_3Fe_5O_{12}$ - ~75 нм. Резкие скачки параметров элементарных ячеек, наблюдаемые выше этих давлений, обусловлены таким же резким ростом концентраций структурных дефектов и «разрыхлением» кристаллических решеток.

3.7. Рентгеновская дифракция $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Для керамик каждой концентрации $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при комнатной температуре были получены дифрактограммы, которые приведены на рис. 14. Обработка дифракционных профилей осуществлялась, как и выше, методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Как видно из рис. 14(а), Н - фаза сохраняется в интервале $\sim x = 0.0 - 0.5$, одиночная (орторомбическая) О - фаза – в интервале $\sim x = 0.8 - 1.0$, а для интервала $x = 0.6 - 0.8$ характерно сосуществование (гексагональной) Н и О фаз; по крайней мере, рентгеновским методом хорошо разрешается каждая из этих фаз. Интервал $x = 0.5 - 0.6$, по всей видимости, является переходным между Н и (Н + О) - фазами. В работе [54] была найдена точка такого перехода $x = 0.55$, а в [50] $x = 0.6$.

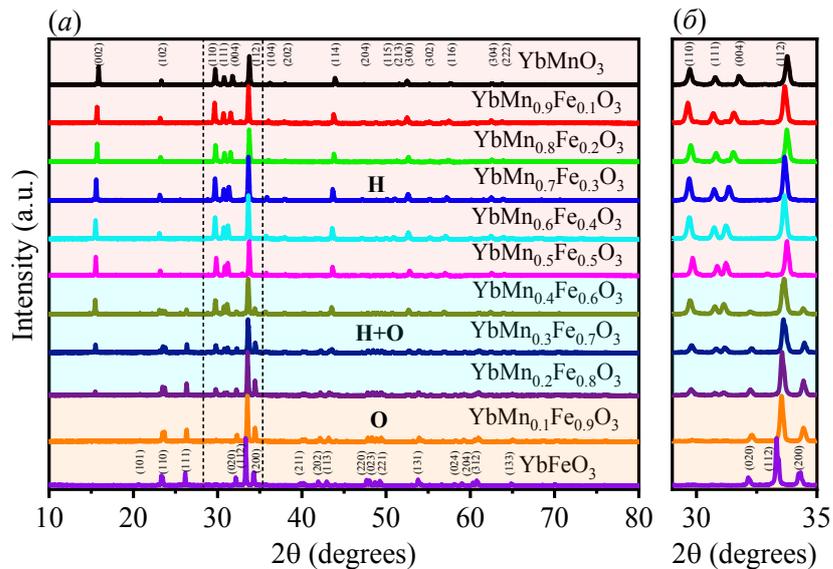


Рисунок 14 - Рентгеновские дифрактограммы составов $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (а) и выделенный угловой интервал (б) гексагональной и орторомбической фаз

Далее нами контролировалась концентрационная зависимость линейных параметров элементарных ячеек каждой фазы, значения которых графически представлены на рис. 15(а), а также размеров областей когерентного рассеяния D и величин микродеформаций $\Delta d/d$, графики которых представлены на рис. 15(б).

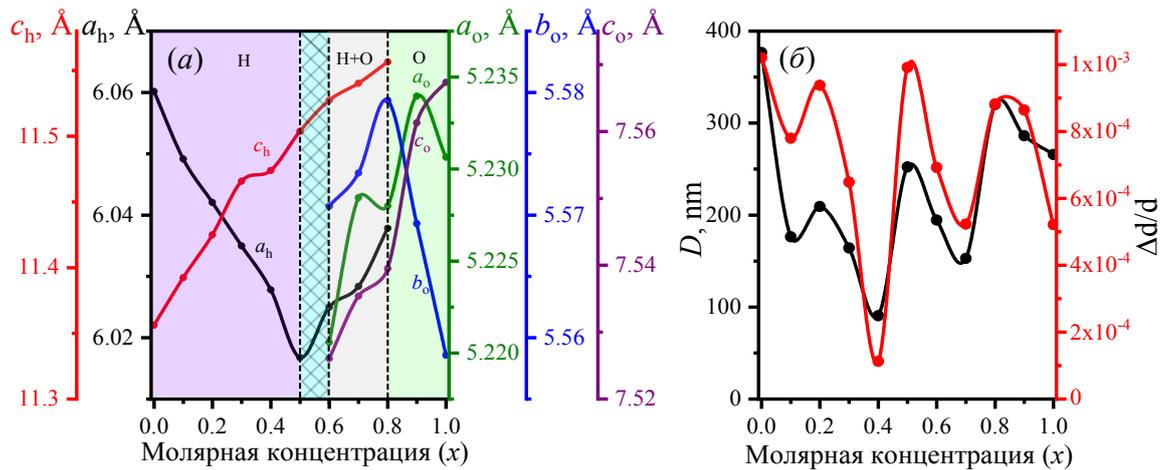


Рисунок 15 - Зависимости параметров элементарных ячеек гексагональной и орторомбической фаз (а), D и величин $\Delta d/d$ (б) составов $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ от молярной концентрации ионов Fe^{3+}

Два последних параметра нами были получены из графиков Вильямса – Холла [84]. Как видно из рис. 15(а), рост молярной концентрации Fe^{3+} до $x = 0.5$ приводит к уменьшению параметра a_h , а параметр c_h увеличивается в концентрационном интервале $x = 0.0 - 0.8$. Судя по рентгеновским дифрактограммам, в интервале примерно $x = 0.1 - 0.5$ формируются твердые растворы $\text{Yb}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_3$ гексагональной сингонии, для которых характерна одинаковая тенденция изменения D и $\Delta d/d$ (см. рис. 15(б)). В точке $x = 0.5$ происходит деформация кристаллической решетки за счет образования дополнительной фазы орторомбической сингонии. Начиная с $x = 0.6$ увеличиваются не только a_h , но и параметры орторомбической фазы. По всей видимости, концентрация второй фазы в точке $x = 0.5$ мала, и она рентгеновски в наших условиях не разрешается. В интервале $x = 0.6 - 0.8$ состав представляет собой композит. В этой области происходит согласованное изменение параметров сосуществующих фаз. Как видно, в области формирования твердых растворов происходит уменьшение D и $\Delta d/d$. Такая ситуация возможна в том случае, если ионные радиусы замещаемого иона меньше ионного радиуса заместителя. Ионные радиусы Fe^{3+} и Mn^{3+} составляют 0.55 и 0.58 \AA соответственно.

Характерным для области сосуществования двух фаз ($x = 0.6 - 0.8$) является то, что линейные параметры элементарных ячеек обеих фаз растут с ростом x . В орторомбической фазе параметры b_0 и a_0 при $x \rightarrow 1.0$ уменьшаются, а параметр c_0 растет. В этой фазе изменения D и $\Delta d/d$ имеют одинаковую тенденцию.

3.8. Рентгеновская дифракция наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Рентгеновские дифрактограммы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ были получены при комнатной температуре. Наноструктурированным составам характерны метастабильная кристаллическая структура и более размытые дифракционные профили, чем стартовым составам. На рис. 16(a) приведена часть дифрактограмм, полученных от стартовых и наноструктурированных составов, а на 16(б) - выделенная часть тех же рентгенограмм, где более четко видны изменения брэгговских пиков после механоактивации. Другие физические свойства стартовых составов изложены выше и в [A1,A2,A6,A8]. Сингония составов в концентрационном интервале $x = 0.0 - 0.6$ гексагональная - ($P6_3cm$), далее в интервале $x = 0.6 - 0.8$ сосуществуют Н и О - фазы, а правее $x = 0.8$ - ортогональная - ($Pnma$). Отметим, что при механоактивации составов под давлением, равном 1 ГПа, сохраняются первоначальные сингонии. До механоактивации поведение параметров элементарной ячейки Н - фазы с изменением концентрации ионов Fe^{3+} таково, что c_h растет до правой концентрационной границы композита – (Н + О) – фаз, а параметр a_h уменьшается практически линейно до $x = 0.5$ (см. рис. 15) [50,54].

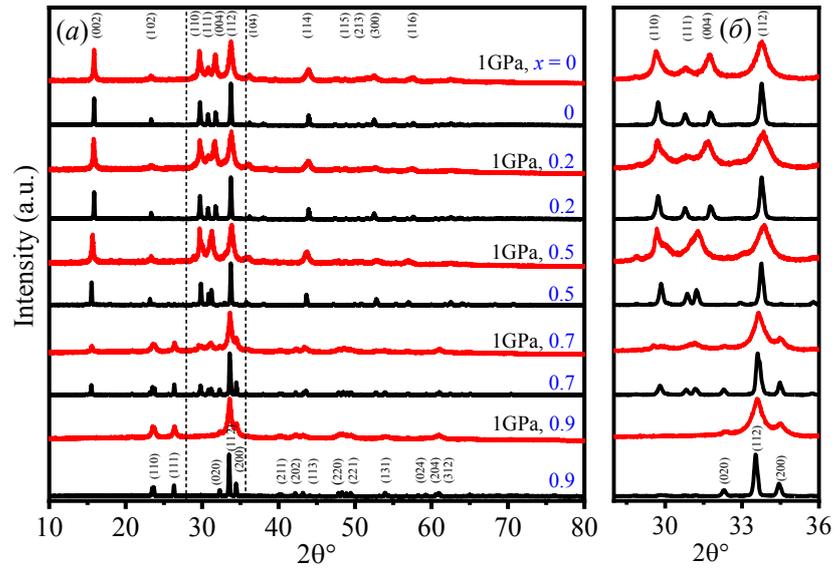


Рисунок 16 - Дифрактограммы стартовых и механоактивированных составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с концентрациями $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$

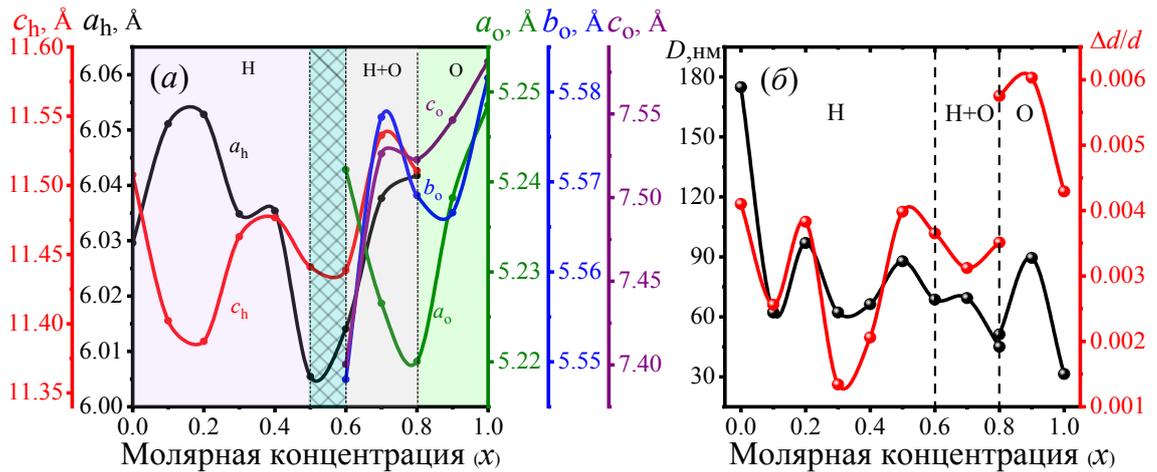


Рисунок 17 - Зависимость параметров решетки Н и О - фаз наноструктурированных при давлении 1 ГПа составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (а), D и $\Delta d/d$ (б) от молярной концентрации ионов Fe^{3+}

Однако для наноструктурированных составов ситуация иная. Как видно из рис. 17(а), минимум параметра c_h имеет место уже при $x = 0.2$, а параметр a_h имеет в этой точке максимальное значение. Правее этой точки параметру c_h характерен немонотонный рост, а минимум на зависимости $a_h(x)$ и загиб вверх наблюдается в точке $x = 0.5$. В области существования композита линейные параметры c_h Н - фазы, c_o и b_o О - фазы достигают максимумов в

точке $x = 0.7$. Зависимость $a_0(x)$ имеет загиб вверх в точке $x = 0.8$ и в последующем она практически линейно растет.

Таким образом, химические дефекты, каковыми являются допанты - ионы Fe^{3+} для стартовой структуры YbMnO_3 , и структурные дефекты, генерированные в процессе механической активации синтезированных составов, являются конкурирующими факторами, влияющими на кристаллическую структуру и физические свойства $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Однако не следует забывать, что механоактивация состава приводит к его наноструктурированию и, как следствие, к размерному эффекту.

Ранее в [37,69,85,86] указывали на каналы диссипации подводимой к механоактивируемым порошкам механической энергии, среди которых, помимо накопления структурных дефектов (дислокации и точечные дефекты), можно выделить и диспергирование составов до нанометрового масштаба. Так как рентгеноструктурный анализ дает сведения о средних значениях размеров областей когерентного рассеяния D и величин микродеформаций $\Delta d/d$, мы ограничились вычислением этих двух параметров, для чего воспользовались графиками Вильямса–Холла [84]. Поэтому при дальнейших вычислениях там, где это необходимо, мы будем пользоваться параметром D .

Плотность дислокаций, генерируемых в процессе наноструктурирования для разных концентраций x , приведена в табл. 6. Расчет проводился по формуле (2). Как видно из табл. 6, минимальное значение плотности дислокаций наблюдается при $x = 0.5$.

Таблица 6 - Плотности дислокаций, генерируемых в процессе механоактивации $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при давлении 1 ГПа.

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\rho_D \cdot 10^{11}, \text{cm}^{-2}$	5.21	1.08	2.19	3.50	2.93	1.51	8.39	11.21	9.54	4.02	6.35

3.9. Кристаллохимические аспекты

Как уже известно, многие свойства ионных кристаллических тел определяются длинами связей между соседними ионами и углами между смежными связями (валентные углы). Поэтому представляло интерес изучение зависимости длин связей и валентных углов YbMF от x . Из анализа дифрактограмм методом полнопрофильного анализа Ритвельда, реализованного с помощью программы Fullprof, были получены длины связей и валентные углы H - фазы, которые приведены в табл. 7, а на рис. 16(a) модельное представление H - фазы YbMF .

Таблица 7 - Длины связей и валентные углы гексагональной фазы YbMF

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Mn/Fe–O1, Å	1.867	1.873	1.878	1.885	1.886	1.891	1.895	1.897	1.899
Mn/Fe–O2, Å	1.869	1.875	1.880	1.887	1.888	1.893	1.897	1.899	1.901
Mn/Fe–O3, Å	2.040	2.036	2.034	2.032	2.029	2.026	2.029	2.030	2.033
Mn/Fe–O4, Å	2.034	2.031	2.028	2.026	2.024	2.020	2.023	2.024	2.027
Yb1–O1, Å	2.232	2.231	2.231	2.232	2.231	2.230	2.234	2.235	2.239
Yb1–O2, Å	2.294	2.291	2.289	2.288	2.285	2.282	2.285	2.287	2.290
Yb1–O3, Å	2.269	2.277	2.283	2.291	2.293	2.299	2.304	2.306	2.309
Yb2–O1, Å	2.258	2.255	2.253	2.252	2.250	2.247	2.251	2.252	2.255
Yb2–O2, Å	2.270	2.269	2.269	2.269	2.268	2.266	2.270	2.272	2.275
Yb2–O4, Å	2.401	2.408	2.415	2.424	2.426	2.432	2.437	2.440	2.443
(O1–Mn/Fe–O3) ^o	92.32	92.38	92.44	92.50	92.53	92.59	92.60	92.60	92.60
(O3–Mn/Fe–O4) ^o	120.53	120.54	120.54	120.55	120.55	120.56	120.56	120.56	120.56
(O4–Mn/Fe–O4) ^o	118.63	118.62	118.68	118.65	118.59	118.58	118.56	118.57	118.57

В гексагональной фазе YbMF представляет собой совокупность тригональных бипирамид $\text{MnO}_5/\text{FeO}_5$ и двух неэквивалентных искаженных пентагональных бипирамид Yb_1O_7 и Yb_2O_7 (см. рис. 18(a) и рис. 18(b)). Тригональная бипирамида $\text{MnO}_5/\text{FeO}_5$ образована ионом марганца (железа) Mn/Fe и пятью ионами кислорода. Как видно из табл. 7, длины связей (Mn–O₁) и (Mn–O₂) растут с ростом x . Связи (Mn–O₃) и (Mn–O₄) уменьшаются на 0.005 ± 0.001 Å при каждом шаге x в интервале $x = 0.0 - 0.5$. Однако в области

существования Н и О - фаз длины этих связей также растут на ту же величину. Валентный угол $\angle(O_1 - Mn(Fe) - O_3)$ растет с ростом концентрации x до 0.5. Далее с ростом x он не изменяется. Угол $\angle(O_3 - Mn(Fe) - O_4)$ незначительно растет в интервале $x = 0.0 - 0.5$, а правее этого интервала он также не изменяется. И, наконец, валентный угол $\angle(O_4 - Mn(Fe) - O_4)$ изменяется немонотонно во всем концентрационном интервале. При практически равных ионных радиусах ионы Fe^{3+} и Mn^{3+} имеют разные электронные конфигурации: $3d^5$ иона Fe^{3+} и $3d^4$ иона Mn^{3+} . Ион Mn^{3+} является ионом Яна-Теллера, замещение которого вызывает структурные искажения, заключающиеся в растяжении или сокращении связей $Mn - O$ [87,88].

Теперь рассмотрим зависимость длин связей пентагональных бипирамид YbO_7 от концентрации x . Как видно из таблицы 7, длина связи $Yb_1 - O_1$ практически мало изменяется в интервале $x = 0.0 - 0.5$, а длина связи $Yb_1 - O_2$ уменьшается. Правее $x = 0.5$ эти обе длины связей растут с ростом x . Длина связи $Yb_1 - O_3$ растет во всем концентрационном интервале с ростом x . Длины связей $Yb_2 - O_1$ и $Yb_2 - O_2$ второй пентагональной бипирамиды уменьшаются в интервале $x = 0.0 - 0.5$. Однако с дальнейшим ростом x они также растут. Длина связи $Yb_2 - O_4$ растет во всем концентрационном интервале с ростом x .

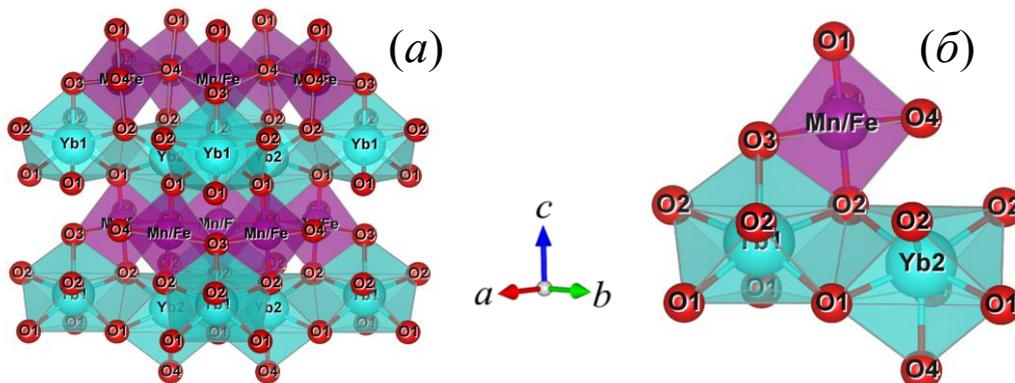


Рисунок 18 - Модельное представление гексагональной структуры $YbFe_xMn_{1-x}O_3$ (a) и ее выделенной части (б)

Орторомбическая фаза YbFeO_3 (o-YbFO) представляет собой совокупность кислородных октаэдров FeO_6 и расположенных между ними додекаэдров YbO_8 (см. рис. 19). Фаза o-YbFO разрешается на дифрактограмме, начиная с $x = 0.6$. Судя по дифрактограммам, одиночная фаза орторомбической сингонии формируется в концентрационном интервале $x = 0.8 - 1.0$. Помимо изменения длин связей с ростом x , для o-YbFO характерны наклоны кислородных октаэдров $\text{MnO}_6/\text{FeO}_6$ вокруг орторомбических осей b и c . По литературным данным угол наклона $\theta^\circ = (180^\circ - \angle\text{Fe-O}_1\text{-Fe})/2$ равен 19° [13,17]. Наклоны, вращения октаэдра FeO_6 и изменения длин связей влияют на магнитные, оптические и другие свойства YbFO, которые рассмотрены в соответствующих разделах диссертации.

Данные углов наклона θ° и угла вращения $\varphi^\circ = (90^\circ - \angle\text{O-O-O})/2$ между соседними октаэдрами, а также длин связей для кислородного октаэдра FeO_6 орторомбической фазы YbFO приведены в табл. 8. Значения θ° , полученные нами, расположены в интервале $(19.33 \div 19.42)^\circ$. Эти величины отличаются от аналогичных значений механоактивированного o-YbFO, полученных ранее в [A4,A5].

Таблица 8 - Концентрационная зависимость углов наклона θ° , угла поворота φ° октаэдра и длин связей.

x	Mn/Fe-O ₃ , Å	Mn/Fe-O ₄ , Å	Mn/Fe-O ₅ , Å	θ°	φ°
0.6	1.998	2.028	1.995	19.399	12.652
0.7	2.001	2.029	1.997	19.401	12.652
0.8	2.004	2.032	1.999	19.422	12.654
0.9	2.002	2.029	2.004	19.354	12.648
1.0	2.001	2.026	2.005	19.331	12.646

Как видно из табл. 8, чем меньше доля ян – теллеровских ионов Mn^{3+} в $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, тем больше длина связи Mn/Fe - O₅ кислородного октаэдра $\text{MnO}_6/\text{FeO}_6$. При этом длины связи Mn/Fe - O₄, Mn/Fe - O₃, углы θ° и φ° изменяются незначительно и немонотонно.

Теперь рассмотрим концентрационную зависимость длин связей додекаэдра YbO_8 орторомбической фазы. Для анализа нами взят выделенный фрагмент структуры. Номера ионов кислорода с равными длинами связей совпадают (см. рис. 19). Ион Yb образует с ионами кислорода восемь связей. Из них $\text{Yb} - \text{O}_1, \text{Yb} - \text{O}_3$ и $\text{Yb} - \text{O}_4$ имеют по две связи одинаковой длины (с точностью до второго знака после запятой), а $\text{Yb} - \text{O}_2$ и $\text{Yb} - \text{O}_5$ - разные длины связей. Данные соответствующих длин связей концентраций $x = 0.6 - 1.0$ приведены в табл. 9.

Таблица 9 - Длины связей додекаэдров о- YbMF .

x	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\text{Yb}-\text{O1}, \text{Å}$	2.230	2.233	2.234	2.235	2.234
$\text{Yb}-\text{O2}, \text{Å}$	2.200	2.203	2.203	2.205	2.203
$\text{Yb}-\text{O3}, \text{Å}$	2.660	2.664	2.665	2.671	2.672
$\text{Yb}-\text{O4}, \text{Å}$	2.473	2.475	2.476	2.479	2.477
$\text{Yb}-\text{O5}, \text{Å}$	2.249	2.250	2.252	2.249	2.245

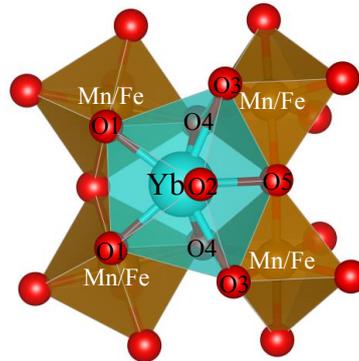
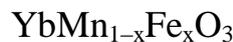


Рисунок 19 - Модельное представление орторомбической структуры



Далее рассмотрим длины связей между атомами и величины валентных углов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при его наноструктурировании. Как уже было сказано, величина приложенного давления равнялась 1 ГПа, и при этом давлении механоактивации симметрия фаз не изменилась.

В табл. 10 представлены длины связей и валентные углы Н - фазы. В гексагональной фазе YbMF представляет собой комбинацию двух неэквивалентно искаженных пентагональных бипирамид YbO_7 и

тригональных бипирамид MnO_5/FeO_5 . Модельное представление Н – фазы с выделенными фрагментами пентагональной бипирамиды YbO_7 и тригональной бипирамиды MnO_5/FeO_5 приведено на рис. 20.

Таблица 10 - Длины связей и валентные углы гексагональной фазы $YbMF$ наноструктурированного при давлении 1 ГПа

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Mn/Fe – O1, Å	1.892	1.875	1.872	1.885	1.887	1.881	1.881	1.897	1.892
Mn/Fe – O2, Å	1.893	1.876	1.873	1.886	1.888	1.882	1.882	1.898	1.894
Mn/Fe – O3, Å	2.030	2.037	2.037	2.032	2.032	2.022	2.025	2.033	2.034
Mn/Fe – O4, Å	2.025	2.031	2.032	2.026	2.026	2.016	2.019	2.027	2.029
Yb1– O1, Å	2.234	2.232	2.232	2.232	2.233	2.223	2.225	2.237	2.237
Yb1– O2, Å	2.287	2.292	2.292	2.287	2.288	2.277	2.280	2.290	2.291
Yb1– O3, Å	2.300	2.279	2.276	2.291	2.294	2.286	2.286	2.305	2.300
Yb2– O1, Å	2.252	2.256	2.256	2.252	2.253	2.242	2.245	2.255	2.256
Yb2– O2, Å	2.270	2.270	2.270	2.269	2.270	2.260	2.262	2.274	2.274
Yb2 – O4, Å	2.433	2.411	2.407	2.423	2.426	2.419	2.420	2.439	2.433
(O1–Mn/Fe–O3) $^\circ$	92.55	92.38	92.36	92.49	92.50	92.53	92.51	92.57	92.53
(O3–Mn/Fe–O4) $^\circ$	120.55	120.54	120.54	120.55	120.55	120.55	120.55	120.56	120.55
(O4–Mn/Fe–O4) $^\circ$	118.58	118.61	118.62	118.59	118.59	118.58	118.59	118.57	118.58

Как видно из табл. 10, длины связей (Mn/Fe–O), Yb – O и валентные углы с увеличением x изменяются немонотонно. Однако в точке $x = 0.5$ все длины связей имеют минимумы. Отсутствие линейного роста длин связей с ростом концентрации x механоактивированных составов можно объяснить образованием твердых растворов, композитов, накапливаемыми в кристаллитах структурными дефектами и рекристаллизационными процессами, развивающимися при механической активации.

Далее рассмотрим длины связей, углы наклона $\theta^\circ = (180 - \angle Fe-O_1-Fe)/2$ [17] и вращения $\varphi^\circ = (90 - \angle O-O-O)/2$ кислородных октаэдров Mn/FeO₆ [13] для интервала концентраций $x = 0.6 - 1.0$, где, помимо Н-фазы, наблюдается образование и О- фазы. Результаты соответствующих вычислений приведены в табл. 11, а модельное представление додекаэдра YbO_8 в окружении кислородных октаэдров Mn/FeO₆ приведено на рис. 21.

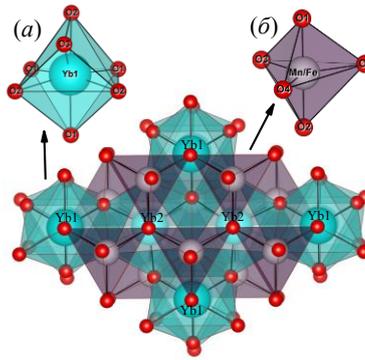


Рисунок 20 - Модельное представление гексагональной фазы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$:

a) - пентагональная бипирамида Yb_1O_7 , *б*) - тригональная бипирамида $\text{MnO}_5/\text{FeO}_5$

Таблица 11 - Углы наклона θ° , углы поворота φ° и длины связей октаэдра YbMF , наноструктурированного при 1 ГПа.

x	Mn/Fe-O ₃ , Å	Mn/Fe-O ₄ , Å	Mn/Fe-O ₅ , Å	θ°	φ°
0.6	2.000	2.022	1.966	19.754	12.677
0.7	2.001	2.030	1.995	19.419	12.654
0.8	1.998	2.027	1.994	19.405	12.653
0.9	2.003	2.028	2.000	19.400	12.652
1.0	2.007	2.034	2.009	19.354	12.648

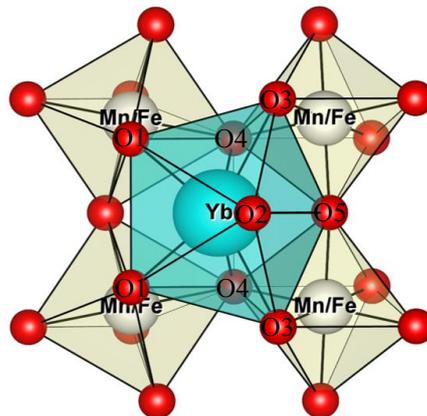


Рисунок 21- Модельное представление додекаэдра YbO_8 и кислородных октаэдров Mn/FeO_6 O-фазы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

При минимальных значениях длин связей состав с $x = 0.6$ наблюдаются максимальные значения θ° и φ° . Увеличение x и переход за правую границу МО ($x > 0.8$) означает уменьшение концентрации ионов Mn^{3+} , постепенное приближение к «чистой» O – фазе (YbFeO_3) и сопровождается ростом всех

длин связей и уменьшением углов θ° и φ° . Это обусловлено уменьшением внутренних напряжений за счет уменьшения областей (фаз) с большой разницей между параметрами элементарных ячеек.

Так как в интервале $x = 0.6 - 0.8$ состав представляет собой комбинацию Н и О - фаз, а в интервале $x = 0.9 - 1.0$ существует только О - фаза, рассмотрим, как изменяются длины связей додекаэдров YbO_8 с изменением концентрации x . Как видно из табл. 12, максимальные длины связей наблюдаются для концентрации $x = 0.1$. Концентрации $x = 0.8$ соответствуют минимальные значения длин связей.

Таблица 12 - Длины связей додекаэдров ортоферрита YbMF механоактивированного при давлении 1 ГПа.

x	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Yb-O1, \AA	2.233	2.232	2.230	2.233	2.241
Yb-O2, \AA	2.207	2.202	2.200	2.207	2.211
Yb-O3, \AA	2.627	2.661	2.659	2.667	2.678
Yb-O4, \AA	2.460	2.474	2.472	2.477	2.485
Yb-O5, \AA	2.241	2.251	2.250	2.248	2.254

Длины связей Yb-O_1 и Yb-O_2 уменьшаются с ростом x , а остальные связи растут. Таким образом, внутри концентрационного интервала $x = 0.0 - 1.0$ можно выделить еще одну особую точку $x = 0.8$, являющуюся правой границей композита. Соответствующий ей состав $\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ имеет локальные экстремумы не только длин связей додекаэдров, но и параметров элементарных ячеек (см. рис. 17).

Анализ совокупности дифрактометрических, кристаллохимических данных и данных по концентрациям дислокаций, генерируемых в процессе наноструктурирования, а также на основании сравнительного анализа их до и после механоактивации гексагональной фазы $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ позволяет сформулировать **второе** научное положение, выносимое на защиту:

В гексагональной фазе наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ существуют особые концентрационные точки $x: 0.5 \div 0.6$, являющаяся нижней границей композита, где все длины связей и валентные углы имеют

меньшие значения по сравнению с макрокристаллическим составом, и $x = 0.8$, являющаяся верхней концентрационной границей композита, где состав имеет локальные экстремумы не только длин связей додекаэдров, но и параметров элементарных ячеек. Пористость, плотность и параметры элементарной ячейки в точке $x = 0.5$ имеют минимальные значения.

3.10. Выводы III главы

1. Характерным для наноструктурированных порошков методом «сверху-вниз» является образование неизометрических частиц, находящихся в метастабильных состояниях.
2. Для YIG динамическая рекристаллизация наблюдается при давлении 750 МПа, а для YbFO- при 900 и 1100 МПа.
3. Наноструктурирование YbFO при механоактивации приводит к изменениям длин связей, наклонам кислородных октаэдров FeO_6 и относительному вращению соседних октаэдров. Аналогичные изменения происходят и в додекаэдрах YbO_8 , являющихся составными частями YbFO.
4. В зависимости от x , $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ может существовать в трех различных структурных состояниях: гексагональном, гексагональном + орторомбическом и орторомбическом.
5. Допанты Fe^{3+} и генерируемые при наноструктурировании структурные дефекты $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ являются конкурирующими факторами, влияющими на структуру и физические свойства.
6. В гексагональной фазе $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ валентные углы и длины связей бипирамид YbO_7 и тетрагональных бипирамид $\text{MnO}_5/\text{FeO}_5$ с ростом x изменяются немонотонно. В точке $x = 0.5$ все длины связей имеют минимальные значения. Отсутствие линейного роста длин связей с ростом x объясняется образованием твердых растворов, композитов, структурными дефектами и рекристаллизационными процессами.
7. В области сосуществования гексагональной и орторомбической фаз при $x = 0.6$ углы наклона и вращения кислородных октаэдров Mn/Fe- O_6 имеют максимальные значения, а длины связей Mn/Fe- O_i - минимальные.
8. Правее граничной точки композита ($x = 0.8$) наблюдается рост длин связей и уменьшение углов вращения и наклонов октаэдров, что обусловлено уменьшением внутренних напряжений за счет уменьшения разницы между параметрами элементарных ячеек.

Глава IV Диссипативные свойства и динамика решетки

4.1. Импедансная спектроскопия YbFeO_3

Метод импедансной спектроскопии относится к группе релаксационных методов, в основе которых лежит изучение отклика физической системы на очень слабые внешние воздействия. Импеданс (Z) определяют как общее сопротивление устройства протеканию переменного тока на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа. Полное комплексное сопротивление (импеданс) можно записать следующим образом:

$$Z = Z' - j \cdot Z'' \quad (3)$$

где Z' – активная (действительная), Z'' – реактивная (мнимая) составляющие.

На рис. 22(а-г) приведены диаграммы Коула- Коула комплексного импеданса Z стартового и механоактивированных YbFeO_3 при различных давлениях. Измерения Z проведены при различных температурах и частотах. Характерным для всех диаграмм Коула- Коула является примерно одинаково растянутые дуги при комнатных температурах, переходящие с ростом температуры в полуокружности.

Обычно количество полукругов соответствует различным релаксационным процессам, обусловленным зернами и границами зерен, и/или сосуществующими фазами. В нашем случае не наблюдаются дополнительные полукруги, что свидетельствует об отсутствии специфической зернограничной фазы или об незначительном вкладе ее. С ростом температуры диаметр полукруга уменьшается, следовательно, уменьшается и полное сопротивление. Это указывает на характерную особенность термически активируемого процесса проводимости. Центры полукругов расположены ниже реальной оси, что характерно недебаевскому типу релаксации.

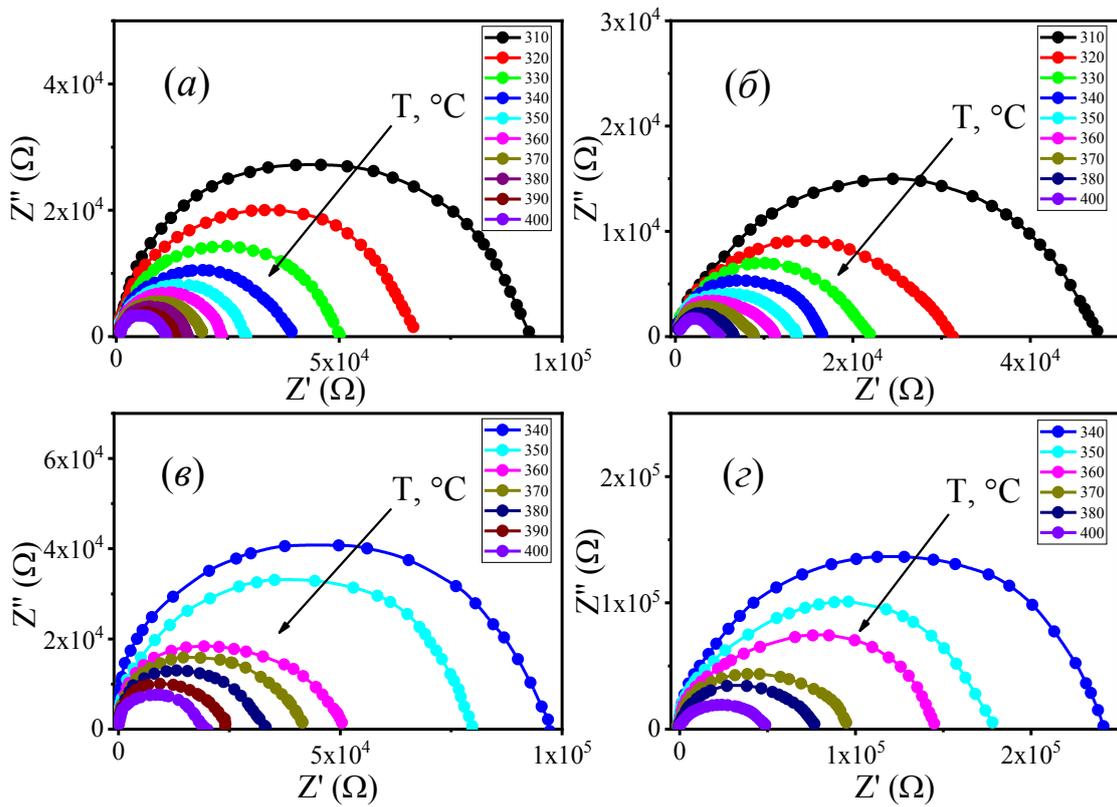


Рисунок 22 - Диаграммы Коула-Коула стартового (а) и после механоактивации при давлении 200 (б), 500(в), 1000 МПа (г) образцов YbFeO_3

На рис. 23(а-г и а'-г) показано изменение Z' и Z'' YbFeO_3 в зависимости от частоты при различных температурах стартового и активированных при давлениях 200, 500 и 1000 МПа образцов соответственно. Как видно из рис. 23(а-г), Z' имеют более высокие значения в области низких частот, монотонно уменьшаются с ростом частоты и сливаются на более высоких частотах (~ 1 МГц) независимо от температуры. У активированного при давлении 200 МПа образца Z' уменьшается, по сравнению со стартовым образцом. По интенсивностям дифракционных профилей для этого образца было обнаружено увеличение степени его мозаичности по сравнению со стартовым образцом. Обычно увеличение степени мозаичности наблюдается при деформации или диспергировании образцов при небольших механических силовых воздействиях [71].

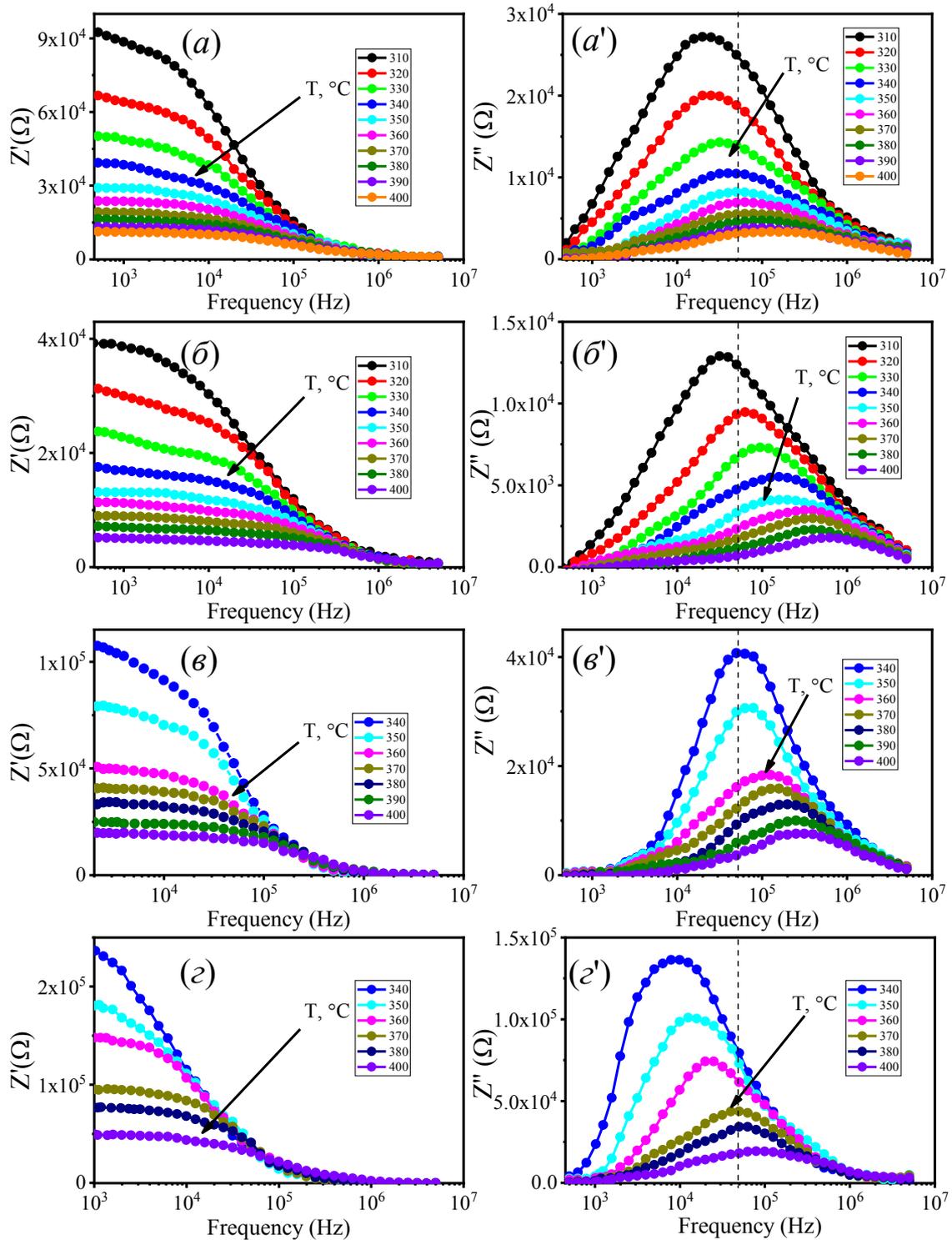


Рисунок 23 - Температурно- частотные зависимости реальной и мнимой частей импеданса Z^* стартового (a, a') механоактивированного при давлении 200 (b, b'), 500 (e, e') и 1000 МПа (z, z') керамик YbFeO_3 . Вертикальная пунктирная линия соответствует Z''_{\max} стартового образца при 350 °С.

При спекании керамики из механоактивированных порошков некоторая часть дислокаций сохраняется, а некоторая часть «залечивается». Известно, что эффективный коэффициент диффузии носителей заряда вдоль и поперек дислокационной «трубки» различается: вдоль «трубки» многократно увеличивается, а поперек - уменьшается. Возможно, по этой причине Z' механоактивированного при 200 МПа образца с малой концентрацией дислокаций после механоактивации уменьшается. Однако у образцов, механоактивированных при бóльших давлениях, концентрации дислокаций увеличиваются (см. табл. 3), увеличиваются многократно и значения Z' из-за анизотропного характера рассеяния носителей заряда дислокациями. В таком случае перенос заряда между электродами также затруднен. Здесь и в дальнейшем для сравнения Z' в качестве реперной температуры мы брали температуру $T = 350$ °С в парамагнитной фазе, где отсутствуют процессы, связанные с фазовым переходом.

Уменьшение Z' с ростом значений температуры и частоты является общей тенденцией для всех образцов и обусловлено увеличением проводимости на переменном токе. Как видно из рис. 21(а-г), в высокочастотной области происходит слияние всех кривых независимо от температуры, что свидетельствует о возможном высвобождении пространственного заряда и последующем снижении барьерных свойств материалов [89].

На рис. 23(а'-г') показаны частотные зависимости мнимой части импеданса Z'' тех же образцов. Пиковое значение Z''_{\max} каждого образца с ростом температуры подавляется и смещается в сторону бóльших значений частот. Для образца, активированного при давлении 200 МПа, частота f_{\max} , соответствующая пиковому значению Z''_{\max} , увеличивается более чем в три раза, однако при этом Z''_{\max} имело минимальное значение среди всех образцов. С ростом температуры пики уширяются и сдвигаются в сторону более высоких частот, что указывает на термически активированное релаксационное явление, зависящее от температуры. Время релаксации (τ) также уменьшается с повышением частоты и температуры. Источником

релаксационного поведения могут являться пространственные заряды, накопившиеся как на границах структурных неоднородностей кристаллитов (дислокаций) в результате механической активации, так и дефекты Шоттки. Известно, что последние слабо связаны с кристаллической решеткой и могут легко мигрировать по поверхности кристаллитов.

Значение сопротивления зерна (R_g) для каждой температуры определяется точкой пересечения соответствующей полуокружности с осью частот. Емкость зерна (C_g) рассчитана с использованием R_g и f_{\max} полукруга из уравнения:

$$2\pi f_{\max} R_g C_g = 1 \quad (4)$$

Значения этих величин при $T = 350$ °С приведены в табл. 13.

Таблица 13 - Зависимость емкости и сопротивления керамики YbFeO_3 от давления механоактивации порошков

P , МПа	0	200	500	1000
R_g , Ом	28860	13663	79500	178000
C_g , нФ	55×10^3	11×10^3	2×10^3	8.9×10^2

Сравнение величин R_g и C_g керамик, полученных до и после механоактивации порошков, показывает, что с ростом давления механоактивации для C_g наблюдается тенденция к уменьшению. В то же время R_g изменяется немонотонно. Но значение R_g больше (кроме для давления 200 МПа), чем у стартового образца.

Так как релаксация импеданса исследуемых составов является термически активируемым процессом, мы рассчитали энергию активации на основе экспериментальных данных времени релаксации по уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{k_B T} \quad (5)$$

где τ_0 – предэкспоненциальная величина, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Полученные результаты представлены на рис. 24(а-г). Здесь хорошо заметно значительное увеличение E_a с ростом давления механоактивации.

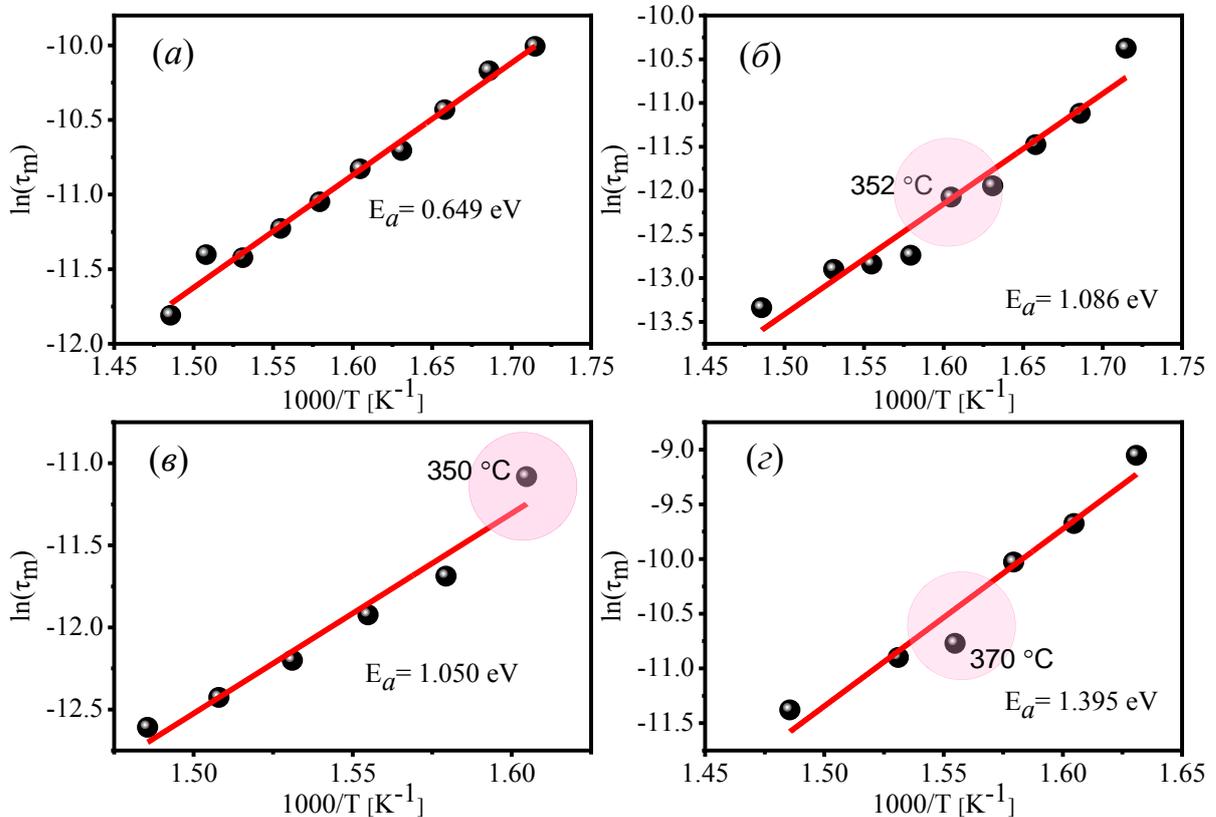


Рисунок 24 - Энергия активации стартового - (а) и наноструктурированного при давлении 200 МПа - (б), 500 МПа - (г), 1000 МПа - (з) YbFeO_3 .

Существует другой способ определения параметров не только R_g и C_g , но и параметров емкости C_{gb} и сопротивления границ зерен R_{gb} . Для этой цели можно воспользоваться одной из специальных программ, позволяющих подбором подгоночных параметров аппроксимировать экспериментальную кривую импеданса. В таком методе из базы данных эквивалентных схем «вытаскивают» наиболее близкую к реальной схему, и путем подбора функции, позволяющей минимизировать погрешности подгоночных параметров, определяют соответствующие параметры. Ниже на рис. 25 приведены экспериментальные и теоретические кривые, полученные для

YbFeO_3 при фиксированных температурах (слева) и температурные зависимости подгоночных параметров (справа). Кружочки соответствуют температурам магнитных фазовых переходов T_N .

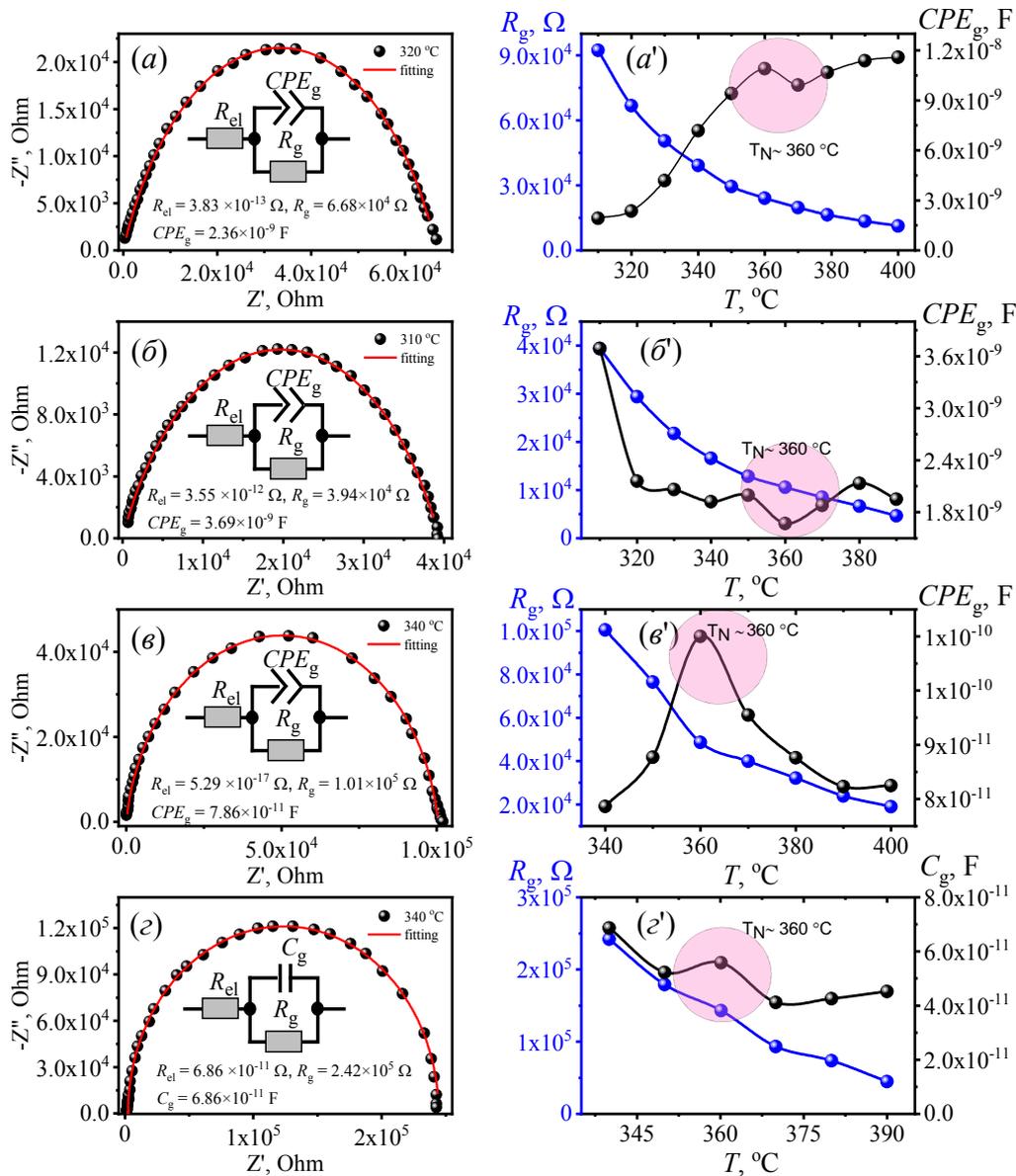


Рисунок 25 - Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения, температурные зависимости подгоночных параметров эквивалентных схем YbFeO_3 : стартовый (a,a'), (б,б') YbFeO_3 -200 МПа, (в,в') YbFeO_3 -500 МПа, (z,z') YbFeO_3 -1 ГПа

4.2. Импеданс- спектроскопия наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Многие диссипативные свойства кристаллических тел, например, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, магнитные свойства и др. зависят от внешних факторов и дефектов разного типа.

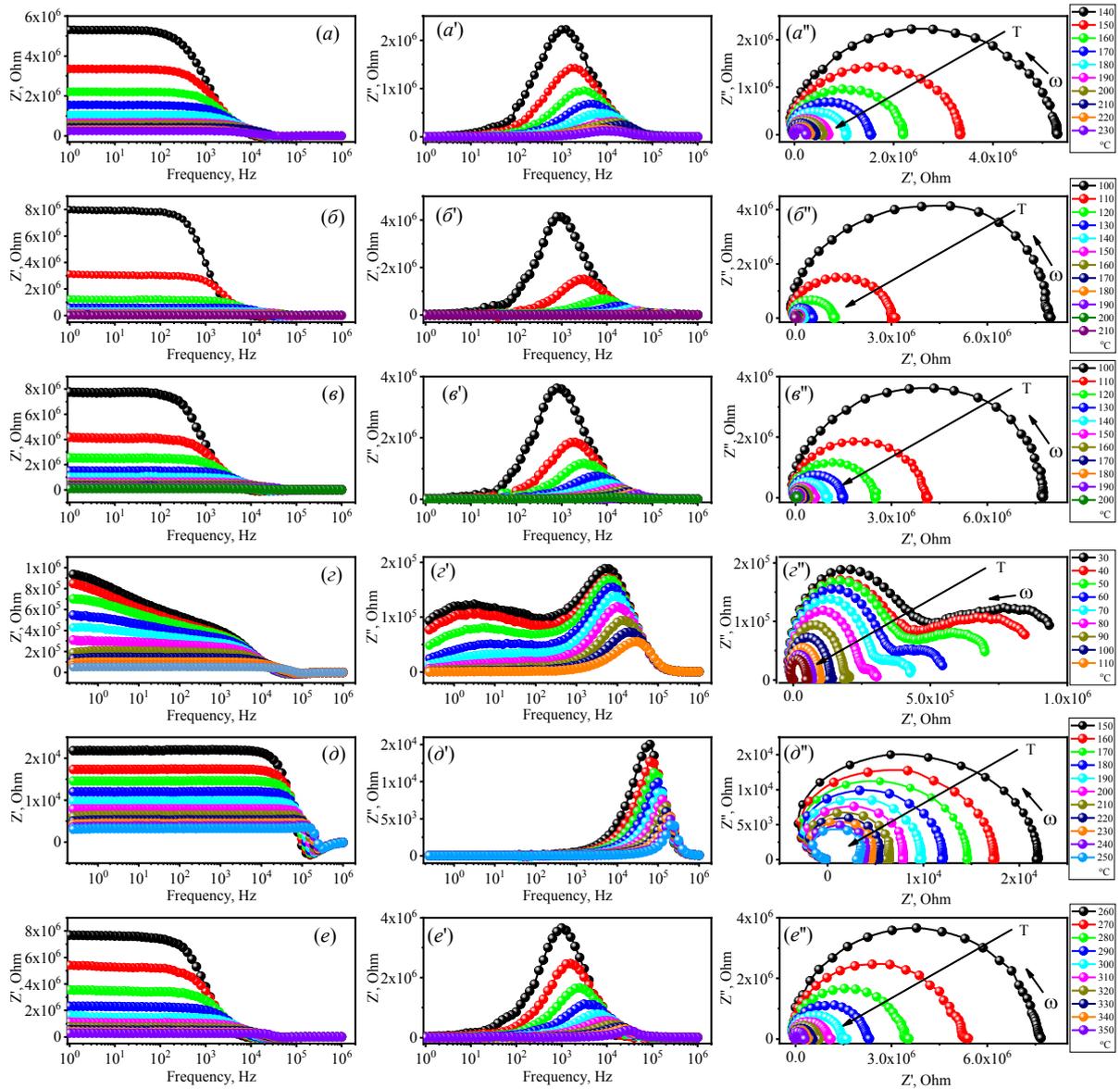


Рисунок 26 - Температурно- частотные зависимости реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса, диаграммы Коула-Кола спектров наноструктурированных YbMnO_3 – (a), (a') и (a''), $(\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3)$ – (б), (б') и (б''), $(\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3)$ – (в), (в') и (в''), $(\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3)$ – (г), (г') и (г''), $(\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3)$ – (д), (д') и (д''), (YbFeO_3) – (e),(e') и (e'')

Для изучения влияния структурных дефектов и замещения ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} в $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мы также использовали метод спектроскопии комплексного импеданса Z^* . Измерения были проведены как при комнатной, так и высоких температурах на образцах, полученных спеканием наноструктурированных при давлении 1 ГПа порошков. Соответствующие графики зависимостей приведены на рис. 26.

С ростом температуры и частоты измерительного поля, зависимости $Z'(\omega)$ подавляются и сливаются в одну линию примерно в интервале $10^3 - 10^5$ Гц (см. рис. 26(a-e)). Такой большой интервал частот обусловлен как структурными дефектами, которые частично сохраняются при спекании керамики, так и фазовым состоянием, зависящим от концентрации Fe^{3+} . Как видно из рис. 26(a'-e'), зависимости $Z''(\omega)$ демонстрируют релаксационное поведение. Для всех составов, за исключением состава $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, на зависимостях $Z''(\omega)$ от $Z'(\omega)$ наблюдается по одной дуге, соответствующей объему зерна. Начиная с комнатной температуры, составу $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ характерно наличие второй дуги на низких частотах. Зависимость $Z''(\omega)$ от $Z'(\omega)$ этой дуги обладает релаксационным поведением и соответствует границам зерен.

Отметим, что полукруги или дуги, соответствующие границам зерен, и которые обычно наблюдаются на низких частотах, часто бывают замаскированы объемной составляющей. Поэтому они не всегда четко выделяются на рисунках.

Как видно из рис. 26, релаксационное поведение составляющих комплексной величины Z^* является недебаевским и термически активированным. У наноструктурированного состава YbMnO_3 формирование диаграммы Коула-Коула происходит, начиная со 140°C , и по мере увеличения x эта температура растет; например, для $x = 0.1$ температура равна 150°C . Для составов, которым характерна двойная дуга ($x = 0.3$), эта температура равна 30°C .

Далее для вычисления значений энергий активации E_a тех же составов мы воспользовались уравнением Аррениуса (5). Как видно из рис. 27(a) и рис. 27(б), в зависимости от x , касательные к $\ln\tau_m(T^{-1})$ имеют несколько изломов.

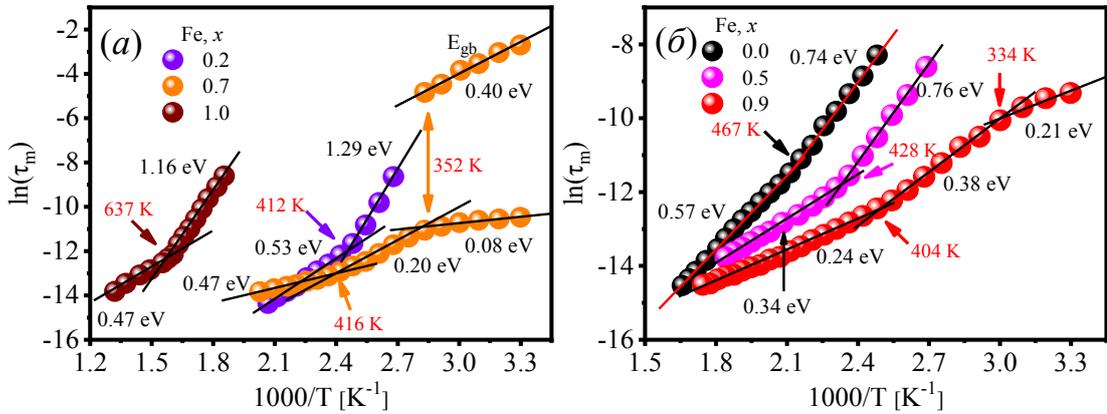


Рисунок 27 - Энергия активации наноструктурированных $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

На рис. 27(a) энергия активации, соответствующая границам зерен состава с $x = 0.7$, указана E_{gb} . Излом в окрестности 637 К для концентрации $x = 1.0$ совпадает с температурой T_N магнитного фазового перехода. Согласно литературным данным эта температура равна 627 К [20]. Для концентрации $x = 0.2$ излом наблюдается уже при температуре 412 К, а для $x = 0.7$ – при 416 К и 352 К (см. рис. 27(a)). Согласно литературным данным [90], сегнетоэлектрический фазовый переход гексагонального YbFeO_3 может происходить при температуре около 350–400 К, а температура начала пара-сегнетоэлектрического перехода оценивается в 470 К [59]. Концентрация $x = 0.0$ имеет излом при $T = 467$ К, который также может относиться к пара-сегнетоэлектрическому переходу, а при $x = 0.5$ излом при $T = 428$ К может соответствовать сегнетоэлектрическому фазовому переходу (см. рис. 27(б)).

Состав с $x = 0.9$ имеет два перегиба, левый из которых соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу, а правый при $T = 334$ К может быть связан с магнитным фазовым переходом.

Температура 352 К для состава $x = 0.7$ также может быть связана с магнитным фазовым переходом в орторомбическом $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$. При дальнейшем увеличении x , температура дальнего магнитного порядка

становится больше 350 К, и антиферромагнитная фаза ослабевает, которая должна исчезнуть при $x = 0.8 - 1.0$ [50].

На рис. 28 приведены экспериментальные и теоретические кривые, а также соответствующие эквивалентные схемы составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, приведенных выше.

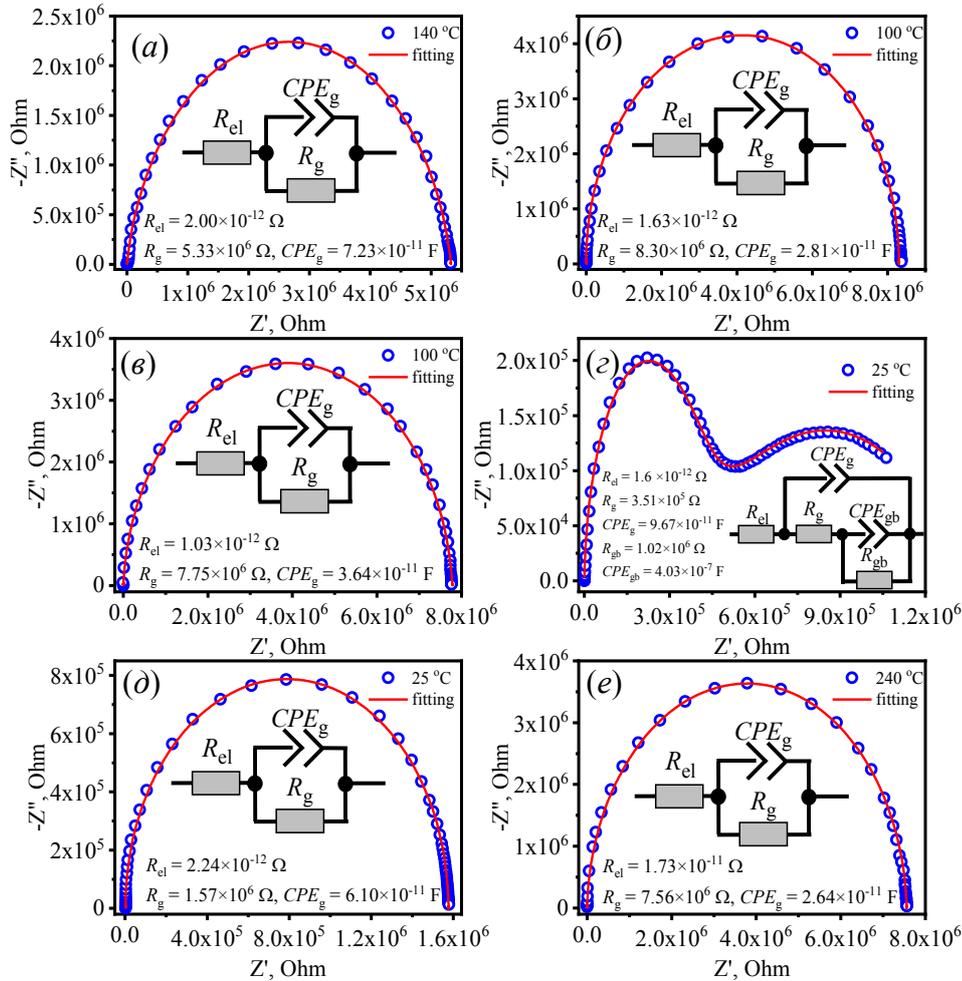


Рисунок 28 - Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения YbMnO_3 – (а), $(\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3)$ – (б), $(\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3)$ – (в), $(\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3)$ – (г), $(\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3)$ – (д), (YbFeO_3) – (е)

Наблюдаемое увеличение R_{gb} и C_{gb} с повышением температуры можно объяснить двумя различными механизмами. Увеличение R_{gb} , возможно, связано с рассеянием носителей заряда на границах зерен, которое можно рассматривать как трехмерный каркас дислокационных сеток. Между тем рост C_{gb} связан с тепловым расширением объема зерна. Ожидается, что это

расширение приведет к уменьшению толщины границ зерен, поскольку емкость C_{gb} обратно пропорциональна толщине границ зерен. Эти изменения в ограниченном диапазоне параметров происходят в узком интервале температур. Сопротивление электрода относительно невелико ($R_{el} \sim 10^{-12} \text{ Ом}$), и поэтому оно не представлено на графиках.

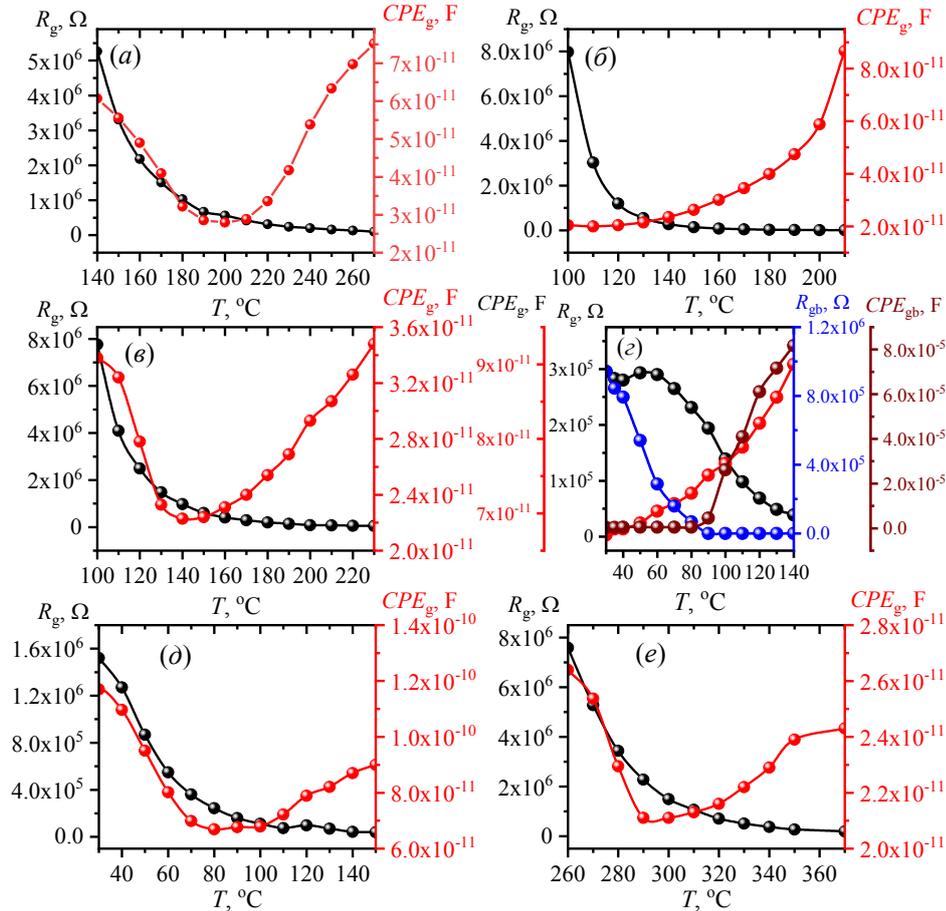


Рисунок 29 - Температурная зависимость подгоночных параметров эквивалентных схем $YbMnO_3$ – (а), $YbMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ – (б), $YbMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ – (в), $YbMn_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ – (г), $YbMn_{0.1}Fe_{0.9}O_3$ – (д), $YbFeO_3$ – (е)

Для сравнительного анализа физических свойств наноструктурированных составов $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$ представляло интерес изучение аналогичных свойств составов без механического воздействия [A1]. На рисунке 30 приведены графики зависимостей $Z'(\omega)$, $Z''(\omega)$ и $Z''(Z')$ немеханоактивированных $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$.

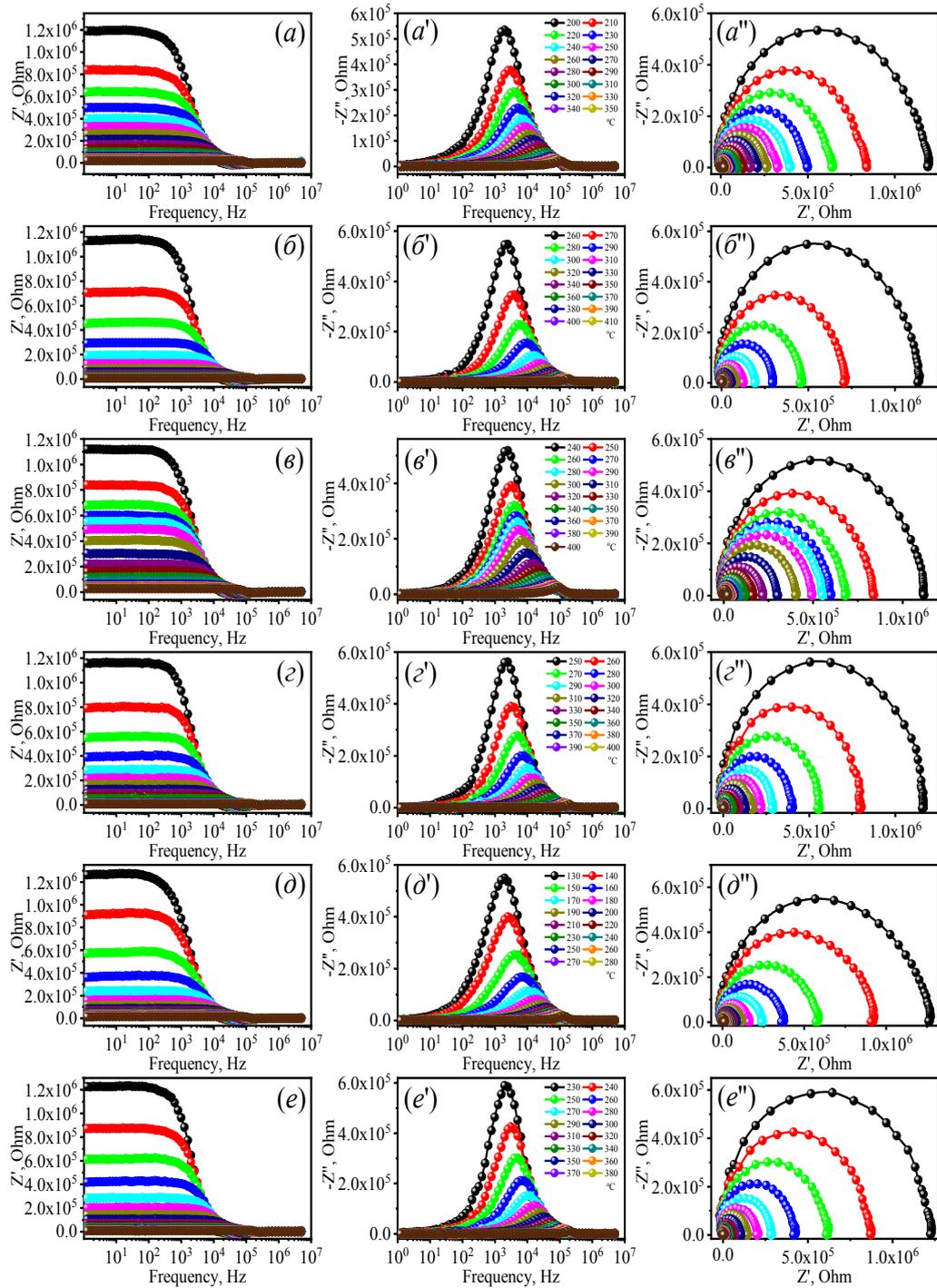


Рисунок 30 - Температурно- частотные зависимости реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса и диаграммы Коула-Кола (a, a', a'') - YbMnO_3 , (b, b', b'') - $\text{YbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, (c, c', c'') - $\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, (d, d', d'') - $\text{YbMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$, (e, e', e'') - $\text{YbMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, (e, e', e'') - $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

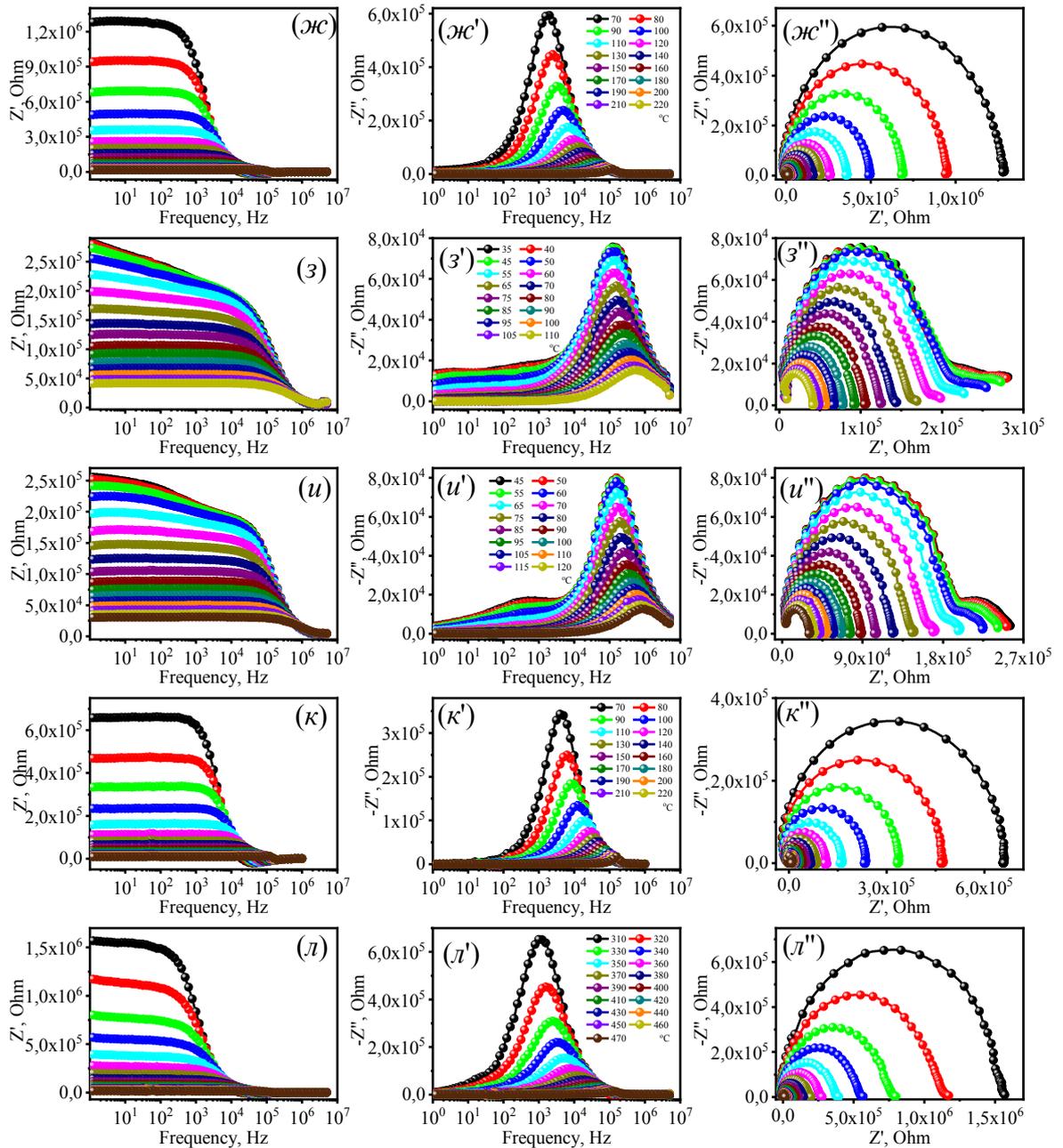


Рисунок 30 (продолжение) - Температурно- частотные зависимости реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса и диаграммы Коула-Кола (\mathcal{J} , \mathcal{J}' , \mathcal{J}'') - $\text{YbMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, (\mathcal{Z} , \mathcal{Z}' , \mathcal{Z}'') - $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, (\mathcal{U} , \mathcal{U}' , \mathcal{U}'') - $\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, (\mathcal{K} , \mathcal{K}' , \mathcal{K}'') - $\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$, (\mathcal{L} , \mathcal{L}' , \mathcal{L}'') - YbFeO_3

Как видно из рис. 30(продолжение), слияние в линию зависимости $Z''(\omega)$ происходит при более высоких частотах (выше 10^5 Гц), чем для наноструктурированных образцов.

У ненаноструктурированных составов формирование диаграмм Коула-Кола происходит при различных температурах, например, для YbMnO_3 -

200 °С, $\text{YbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ - 260 °С. Там, где двойные диаграммы Коула-Коула, их формирование начинается с 35-45 °С. $Z'(\omega)$ имеет порядок в 10^5 .

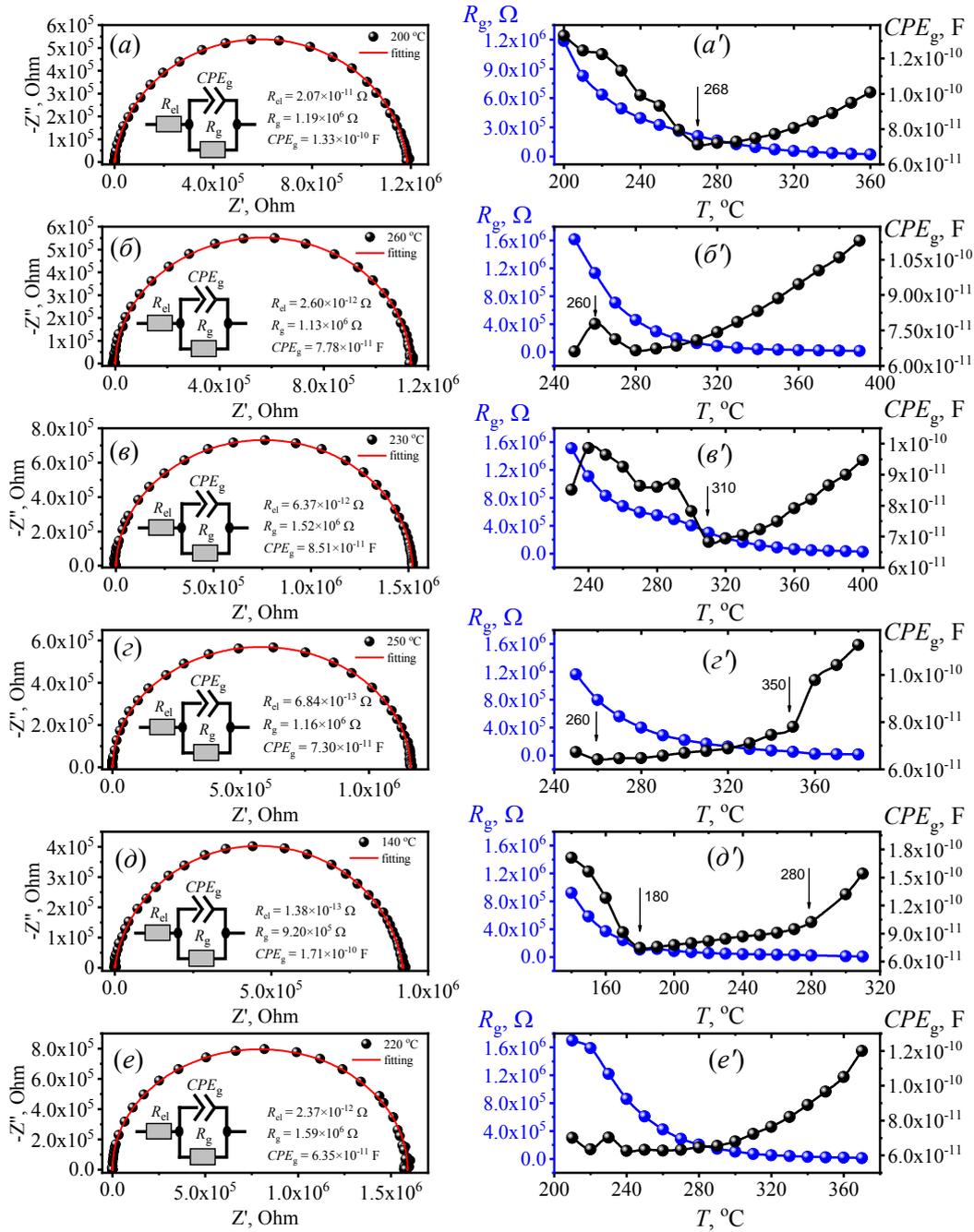


Рисунок 31 - Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения (a, a') - YbMnO_3 , (б, б') - $\text{YbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, (в, в') - $\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, (г, г') - $\text{YbMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$, (д, д') - $\text{YbMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, (е, е') - $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

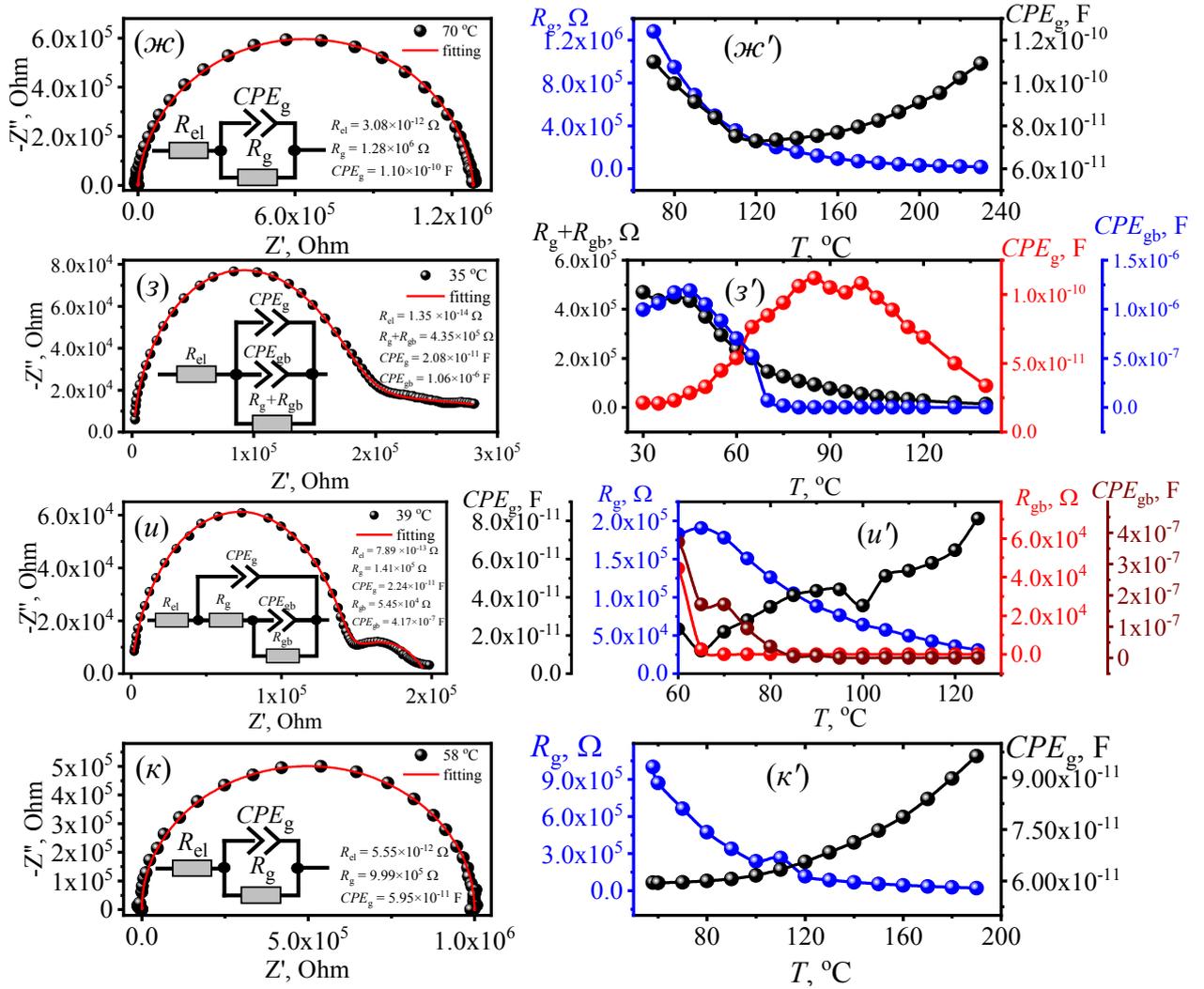


Рисунок 31 (продолжение) - Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения (ж, ж') - $\text{YbMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, (з, з') - $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, (у, у') - $\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, (к, к') - $\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$

Как видно из рис. 31, характер температурных зависимостей подгоночных параметров схем замещения зависит от фазового состава образцов. Для более простых схем замещения кривые зависимостей параметров практически одинаковы. Различие наблюдается только в порядке этих величин.

4.3. Импеданс- спектроскопия наноструктурированного $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

На рис. 32 представлены температурно- частотные зависимости реальной $Z'(\omega)$ и мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса стартового и механоактивированных при давлениях 400, 700 и 1000 МПа $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Диаграммы Коула-Коула спектров импеданса этих же образцов можно видеть на рис. 33.

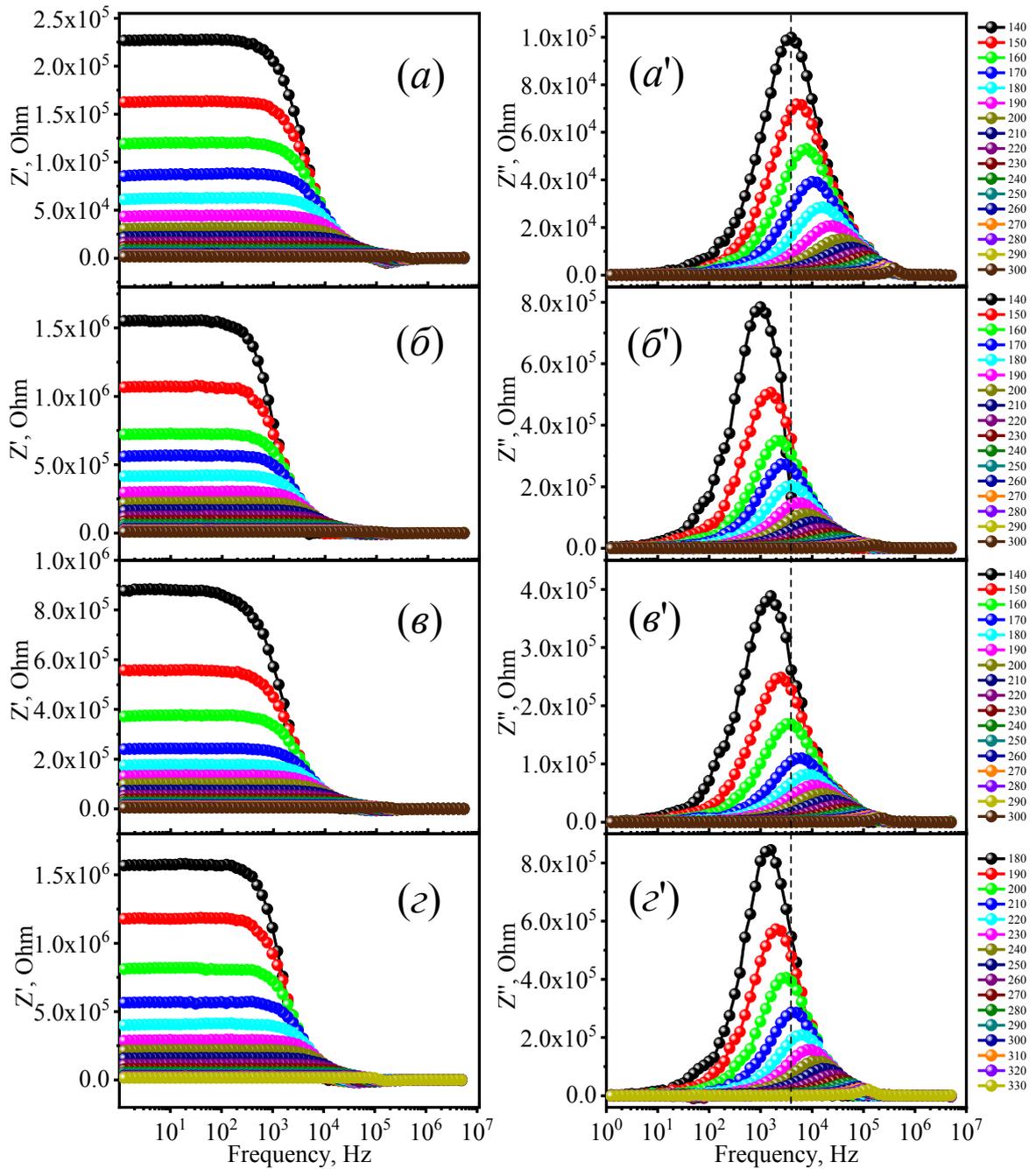


Рисунок 32 - Температурно - частотные зависимости реальной $Z'(\omega)$ и мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса стартового – (а,а') и механоактивированных при 400 МПа – (б,б'), 700 МПа – (в,в'), 1000 МПа – (г, г') $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

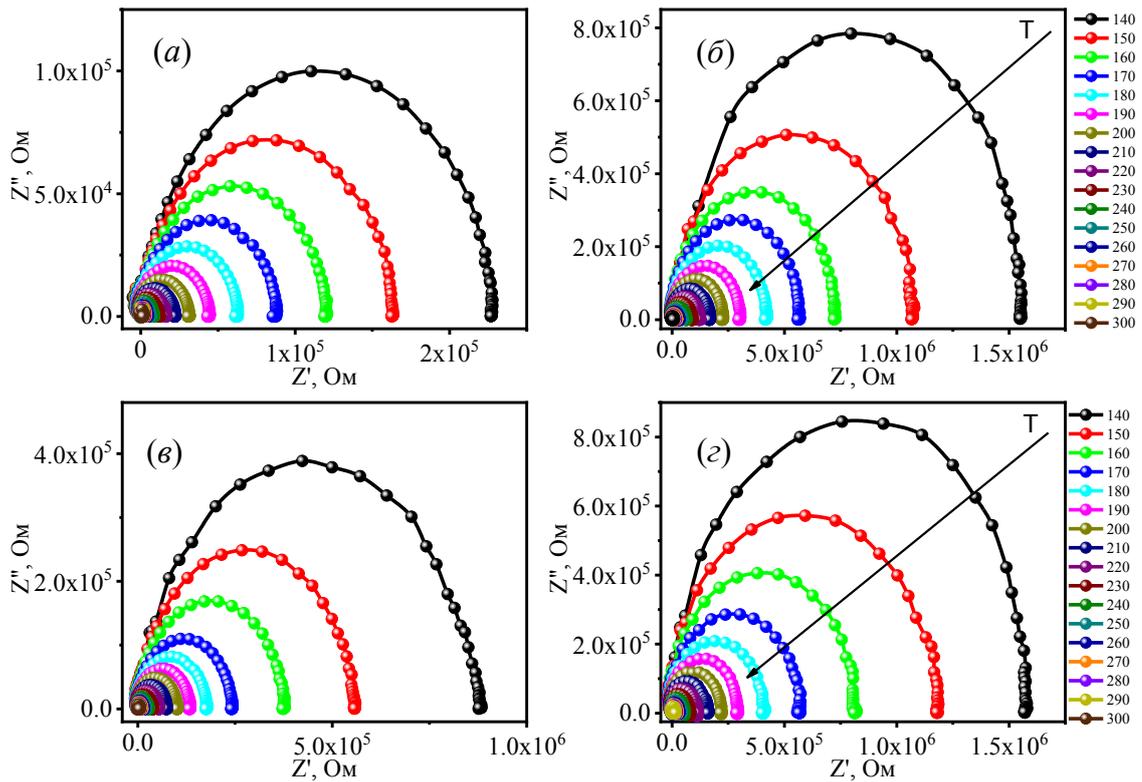


Рисунок 33 - Диаграммы Коула-Коула спектров импеданса стартового – (а) и механоактивированных при 400 МПа – (б), 700 МПа – (е), 1000 МПа – (з) $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

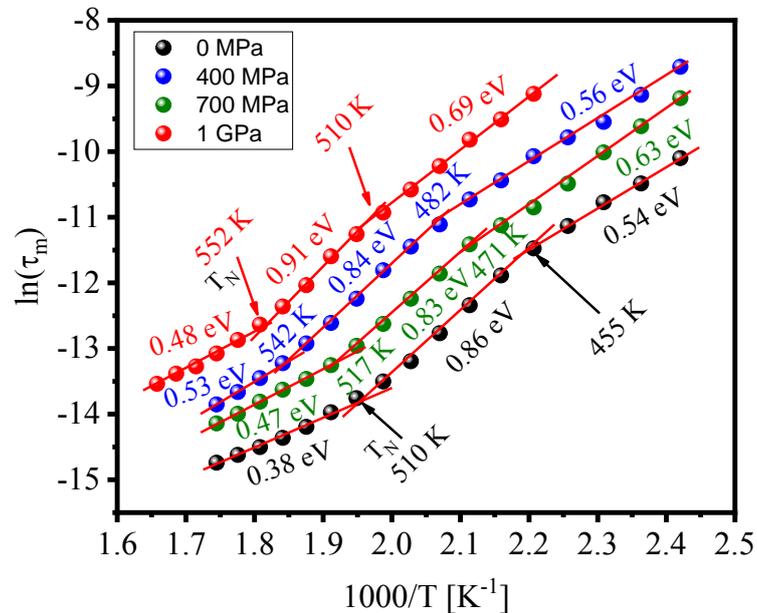


Рисунок 34 - Температурная зависимость энергии активации $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Как видно из рис. 34, с уменьшением размеров наночастиц, растет энергия активации, и излом, соответствующий магнитному фазовому

переходу T_N , смещается в сторону высоких температур. Для монокристалла $T_N = 552$ К [91].

Область максвелл-вагнеровской релаксации, к которой наиболее чувствительна емкость образца, выделена на рис. 35 прямоугольником. Верхняя граница этой области совпадает с изломом на соответствующей зависимости E_a от температуры.

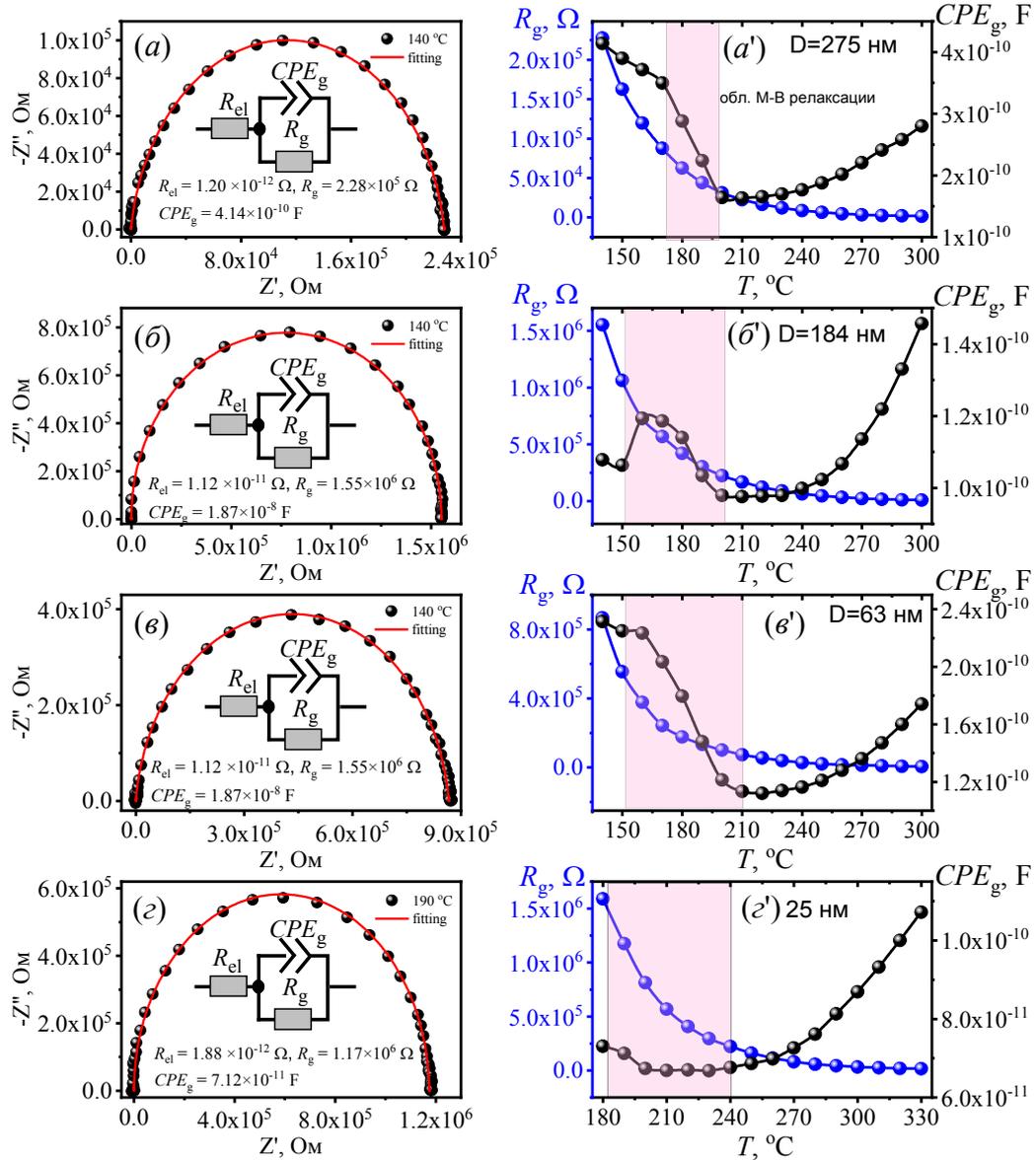


Рисунок 35 - Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 0 МПа – (а), 400 МПа – (б), 700 МПа – (в), 1000 МПа – (г)

4.4. Среднеквадратичные отклонения ионов $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в процессе механической активации

Благодаря значительным отклонениям от нормальных положений, атомы, прилегающие к дислокациям в кристаллической решетке, должны рассеивать рентгеновские лучи как атомы, смещенные тепловым движением от положения равновесия. Температурный множитель интенсивности рассеяния лучей этими участками должен иметь уменьшенное значение, отвечающее увеличенному значению среднего квадратичного смещения $\overline{U^2}$ [69]. Для определения этой величины мы получили при комнатной температуре отражения одного порядка от разных плоскостей стартового и механически активированного образцов. Из диффрактограмм YbIG наиболее удачными выглядят отражения от плоскостей с индексами Миллера (400) и (800). Рабочая формула для кристаллических материалов кубической сингонии выглядит следующим образом:

$$\overline{U^2} = \frac{3a^2}{4\pi[(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)]} \ln \left[\frac{(I_1/I_2)_{activated}}{(I_1/I_2)_{reference}} \right] \quad (6)$$

где a - параметр кристаллической решетки YbIG , I_1 и I_2 - интегральные интенсивности эталонных и механически активированных образцов, (hkl) - индексы Миллера.

На рис. 36 показаны зависимости $\overline{U^2}$ от давления механической активации. Как показано на рис. 36, среднеквадратичное смещение имеет локальный максимум при давлении 750 МПа. Разумным объяснением этого факта может быть «залечивание» кристаллической решетки за счет баллистической диффузии, приводящей к динамической рекристаллизации.

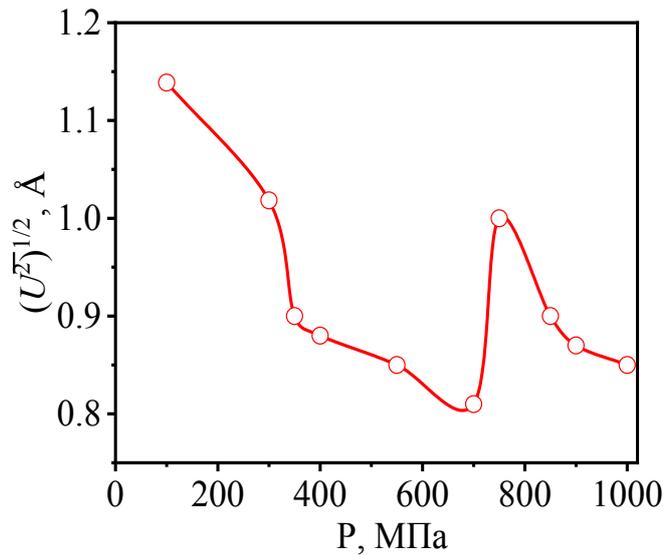


Рисунок 36 - Зависимости среднеквадратичных отклонений $(U^2)^{1/2}$ от давлений механической активации $Yb_3Fe_5O_{12}$

4.5. Оптические спектры и ширина запрещенной зоны $Yb_3Fe_5O_{12}$

Ширина запрещенной зоны (E_g) ферритов-гранатов зависит от многих таких факторов, как размеров кристаллитов, метода синтеза [92] и концентраций структурных дефектов [37]. Чтобы оценить зависимости ширины запрещенной зоны $YbIG$ от размера D , мы использовали метод, предложенные Тауцом, Дэвисом и Моттом [93–97] для вычисления функции Кубелки-Мунка, а затем построили график Таука для определения ширины запрещенной зоны. По спектральной кривой коэффициента отражения $R(\lambda)$, полученной при комнатной температуре, была рассчитана функция Кубелки-Мунка [96,97]:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \alpha / s \quad (7)$$

Для оценки ширины запрещенной зоны мы использовали уравнение:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (8)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота, а A - коэффициент пропорциональности:

$$(h\nu \cdot F(R_\infty))^2 = F(R_\infty)(h\nu - E_g) \quad (9)$$

На рис. 37 показаны графики для определения E_g . Ширина запрещенной зоны уменьшается с 2,479 эВ до 2,412 эВ при уменьшении размера D с 275 нм до 75 нм; когда размер D меньше 75 нм, наблюдается скачок ширины запрещенной зоны. Сравнительный анализ плотности дислокаций показывает, что при 750 МПа ($D = 75$ нм) концентрация дислокаций уменьшается. Это также указывает на то, что при этом давлении происходит динамическая рекристаллизация.

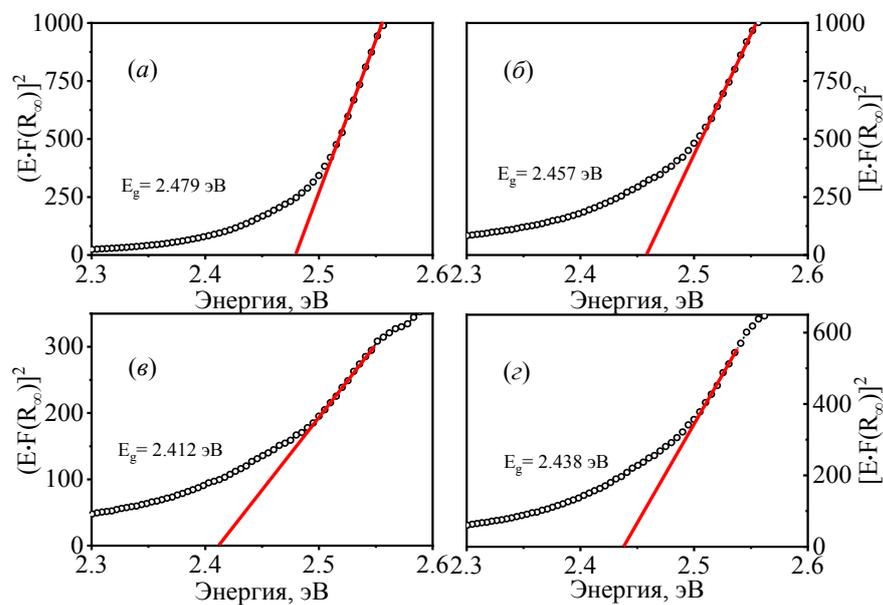


Рисунок 37 - Тауц-график YbIG с размерами D (а) - 275 нм (б) - 213 нм, (в) - 75 нм и (г) - 25 нм.

4.6. Оптические спектры и ширина запрещенной зоны YbFeO₃

Ранее в [37] были приведены результаты изучения влияния механоактивации на ширину запрещенной зоны E_g граната Er₃Fe₅O₁₂, которая является одним из фундаментальных параметров в физике конденсированного состояния. Было обнаружено, что структурные дефекты, генерируемые при механоактивации, существенно влияют на E_g . Далее представлены результаты изучения E_g YbFeO₃. Известно, что на положение края фундаментального поглощения кристаллических тел влияет структурное

состояние кристаллической решетки, которое можно изменять различными внешними воздействиями. В нашем случае в качестве внешнего воздействия выступает механическое силовое воздействие, генерирующее структурные дефекты, концентрации которых можно варьировать изменением величин давлений и сдвиговой деформации. Соответствующие графики 6 образцов показаны на рис. 38(a-e). Результаты измерений E_g и локальных значений E_i приведены в табл. 13.

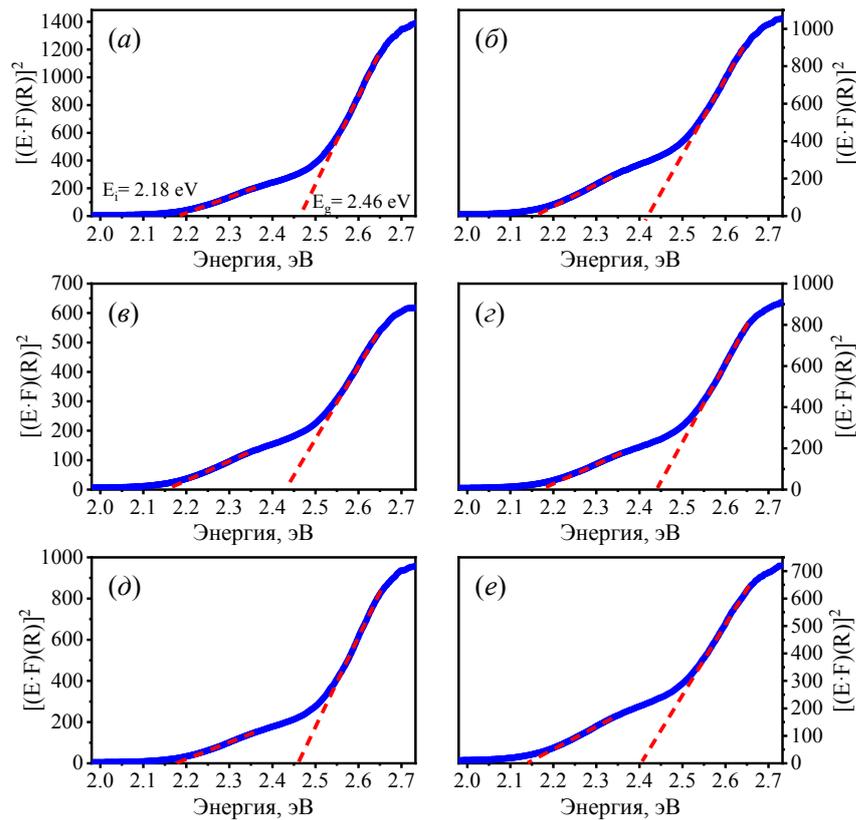


Рисунок 38 - Зависимости функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии E для стартового - (a) и механоактивированных при 200 - (б), 500-(в), 700-(г), 800-(д), 1000 МПа - (e) образцов YbFeO_3

Таблица 13. Локальные уровни энергий и ширина запрещенной зоны YbFeO_3

P , МПа	0	200	500	700	800	1000
E_i , эВ	2.18	2.16	2.11	2.17	2.14	2.14
E_g , эВ	2.46	2.42	2.43	2.44	2.46	2.40

Величины E_g , полученные нами в данной работе, несколько отличаются от $E_g \approx 2,60$ эВ, полученной в [13] для ряда редкоземельных ортоферритов по спектрам диэлектрической проницаемости.

Левее E_g имеется еще один наклонный участок (хвост Урбаха) с энергией E_i , который не должен быть при прямых переходах. Наличие этого участка обусловлено различными причинами. Среди таких причин можно перечислить примеси, присутствующие в образце, разупорядоченную, или аморфную структуру. В таком случае оптические переходы, происходящие между локализованными состояниями, соответствующими хвосту Урбаха, сопровождаются поглощением при меньших энергиях, что приводит к нелинейному поведению $(F(E) \cdot E)^{1/n}$.

Существует и другое объяснение наблюдаемых экспериментальных закономерностей при энергиях ниже E_g . Оно основано на представлении о случайных электрических полях. Когда колебания решетки отличны от нуля, флуктуации плотности свободных носителей заряда инициируют появление случайных электрических полей. Последние явления в кристалле ответственны за длинноволновый хвост на кривой оптического поглощения [70,98].

4.7 Оптические спектры и ширина запрещенной зоны $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Рассмотрим как влияет замещение ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} на динамику кристаллической решетки YbMF , для чего нами были изучены оптические и ИК-спектры поглощения. По кривым коэффициента отражения $R(\lambda)$ для каждого состава была рассчитана функция Кубелки-Мунка, которая пропорциональна отношению коэффициента поглощения α и коэффициента рассеяния s бесконечно толстого непрозрачного образца [96,97].

Воспользуясь уравнениями (7-9), и построив соответствующие графики, получены зависимости, представленные на рис. 39. Величины E_g , найденные пересечением касательных прямых с осью энергий, приведены в табл. 14.

Таблица 14 - Концентрационная зависимость E_g составов $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
E_g, eV	1.39	1.36	1.37	1.36	1.45	1.45	1.50	1.44	1.51	1.71	2.42.

Характерным для $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ является немонотонный рост E_g с увеличением x . На графиках левее E_g (см. рис. 36(a-л)) для составов гексагональной сингонии обнаружена аномалия, соответствующая энергии 1.276 эВ. Согласно [51], острый пик спектров поглощения при 10285 cm^{-1} характерен для перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ Yb^{3+} в гексагональной структуре YbMnO_3 .

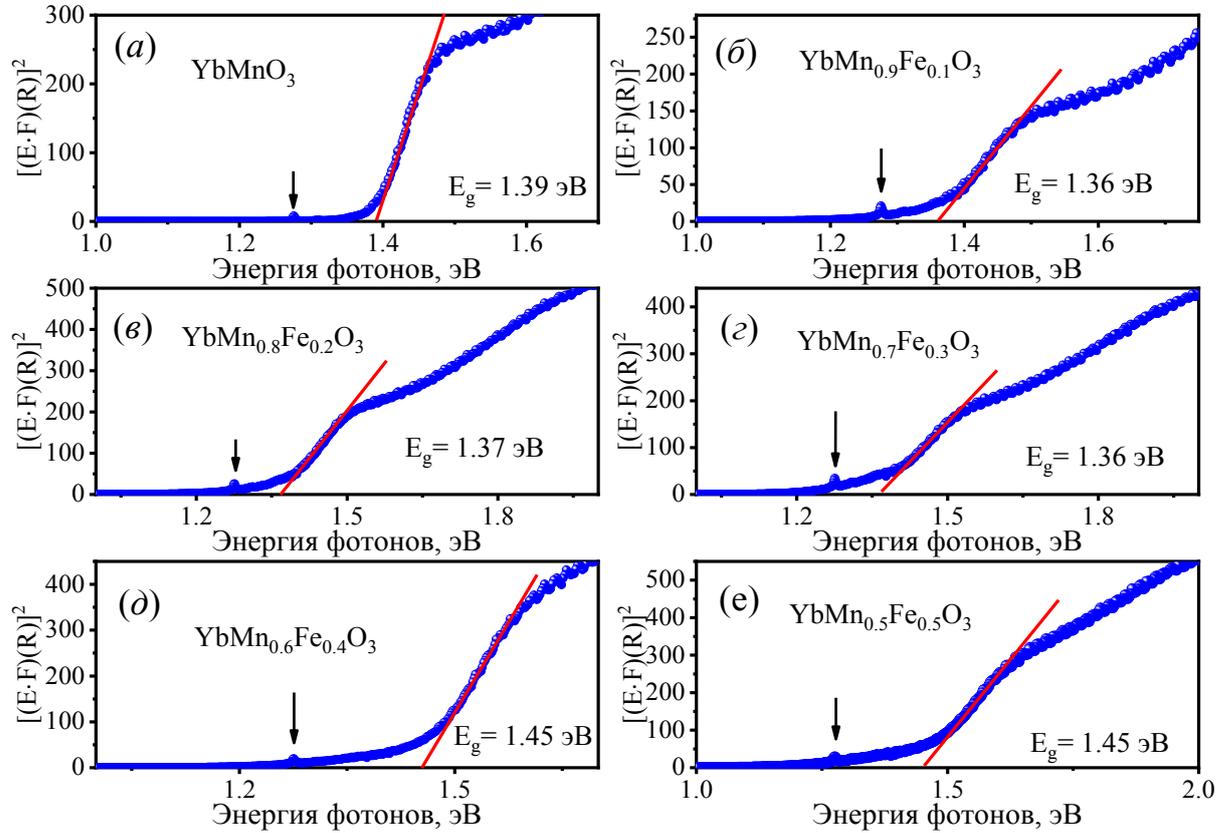


Рисунок 39 - Зависимость функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии E для составов YbMnO_3 – (a), $(\text{YbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3)$ – (б), $(\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3)$ – (в), $(\text{YbMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3)$ – (г), $(\text{YbMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3)$ – (д), $(\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3)$ – (е)

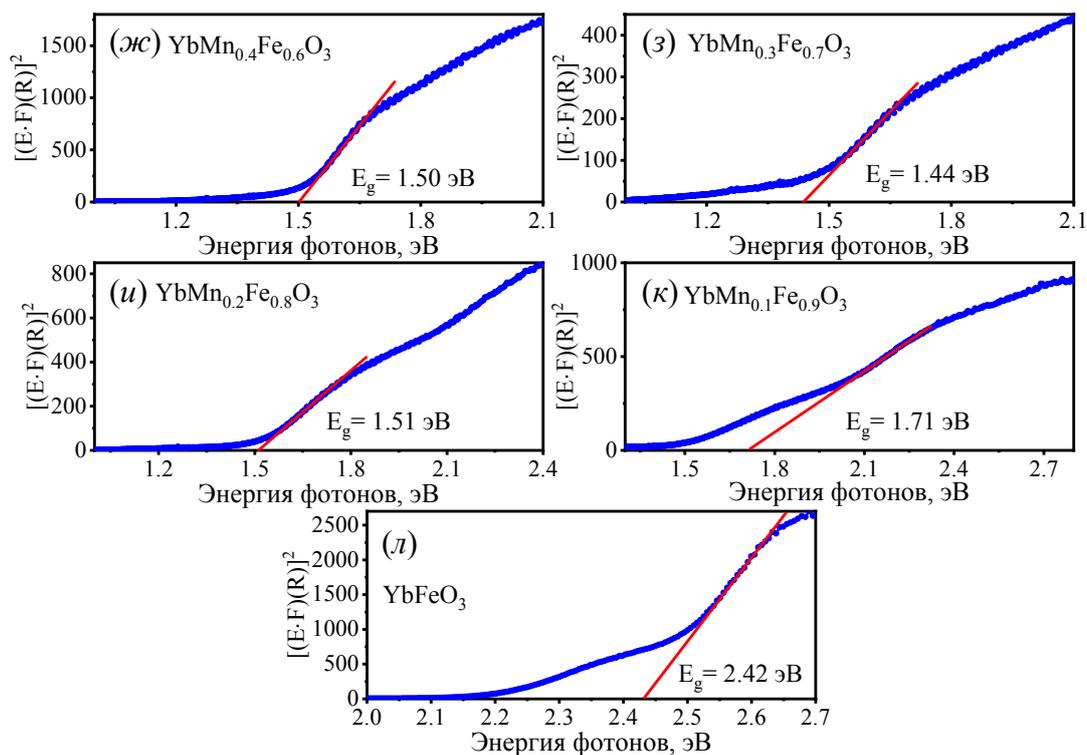


Рисунок 39 (продолжение) - Зависимость функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии E для составов $(\text{YbMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3)$ – (ж), $(\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3)$ – (з), $(\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3)$ – (и), $(\text{YbMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3)$ – (к), (YbFeO_3) – (л)

4.8. ИК- спектроскопия $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на спектрометре с разрешением 2 см^{-1} путем измерения изотермического пропускания. Образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр измерялся в интервале $450\text{-}5000 \text{ см}^{-1}$. Для изучения динамики кристаллической решетки YbIG достаточен интервал волновых чисел $750\text{-}450 \text{ см}^{-1}$. Полученный спектр был аппроксимирован тремя функциями Гаусса. Они приведены на рис. 40(a) - 40(г). Рассмотрим ИК- спектр стартового образца (см. рис. 40(a)). Полоса поглощения 554 см^{-1} соответствует $\nu_3(\text{Yb-O})_d$ додекаэдрически координированного иттербия; полоса поглощения 602 см^{-1} соответствует колебаниям $\nu_2(\text{Fe-O})_o$ октаэдрически координированного железа, а полоса поглощения 641 см^{-1} –

колебаниям $\nu_1(\text{Fe-O})_t$ колебаниям тетрадрически координированного железа.

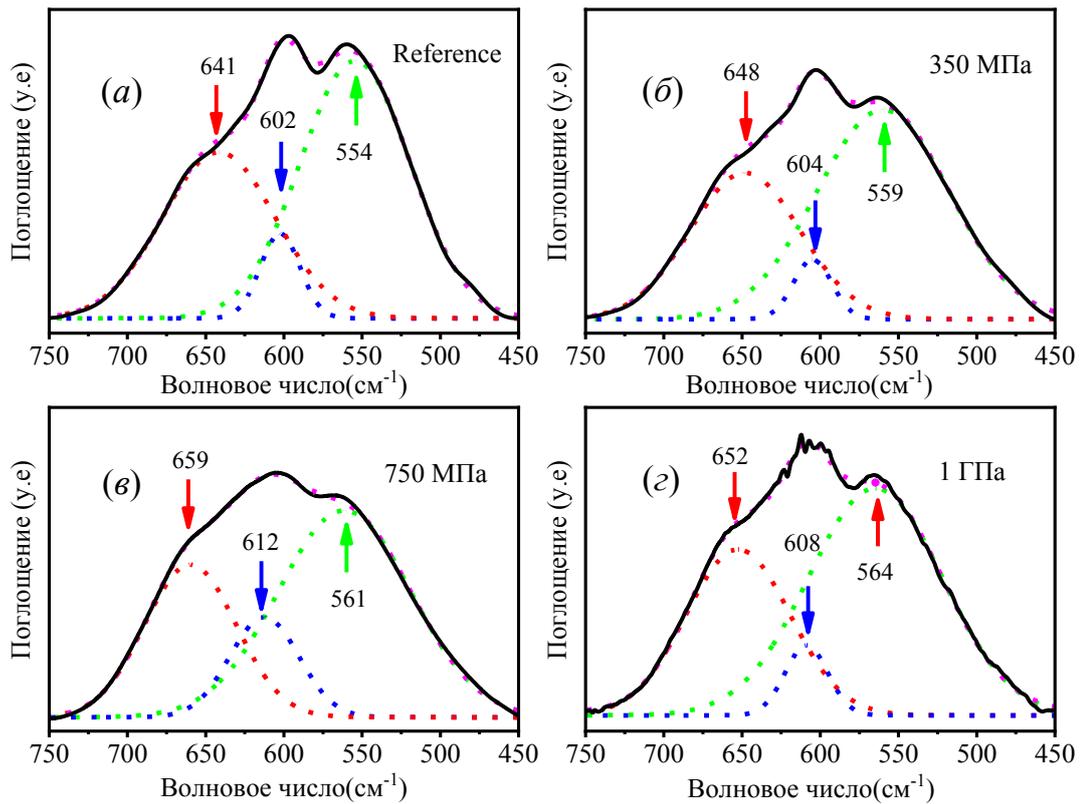


Рисунок 40 - ИК- спектры $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с размером D (а) - 275 нм, (б) - 213 нм, (е) - 75 нм и (з) - 25 нм

Как показано на рис. 40(б-з), уменьшение размера D механическая активация приводит к сдвигу влево волновых чисел всех форм колебаний. Наиболее значительный сдвиг наблюдается для моды $\nu_1(\text{Fe-O})_t$ образца, который был механоактивирован при давлении 750 МПа. Так как колебательный спектр кристаллов во многом определяется их структурным совершенством, наличие как химических, так и структурных дефектов приводит к изменению спектра кристаллов [99]. Это в свою очередь приводит к изменению силовых констант. Силовые константы K для всех образцов были рассчитаны нами по формуле:

$$K = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \mu, \quad (10)$$

где $c = 2.99 \times 10^{10} \text{ cm/s}$, μ - приведенная масса ионов в тетраэдрах, октаэдрах или додекаэдрах, ν - волновое число.

В табл. 15 приведены расчетные величины K . Сравнительный анализ данных табл. 2 и 15 показывает, что плотность дислокаций при давлении 750 МПа имеет минимальное значение среди механоактивированных образцов, а силовые константы связей $(\text{Fe-O})_t$ и $(\text{Fe-O})_o$ имеют максимальные значения. Микродеформации имеют тенденцию к уменьшению, а размеры ОКР незначительно растут.

Таблица 15 - Зависимости силовых постоянных и длин связей $(\text{Fe-O})_t$, $(\text{Fe-O})_o$ и $(\text{Yb-O})_d$ от размера D $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

P , (МПа)	D , (нм)	$(\text{Fe-O})_t$, (см^{-1})	K_t , (Н/см)	$(\text{Fe-O})_o$, (см^{-1})	K_o , (Н/см)	$(\text{Yb-O})_d$, (см^{-1})	K_d , (Н/см)
0	275	641	3.029	602	2.671	554	2.664
350	213	648	3.095	604	2.689	559	2.712
750	75	659	3.201	612	2.761	561	2.732
1000	25	652	3.133	608	2.725	564	2.722

Это возможно при условии, если в процессе механоактивации порошка в нем развивается рекристаллизация. Однако при последующем увеличении давления механоактивации резко увеличивается плотность дислокаций. Одновременно с ней увеличивается и концентрация точечных дефектов, что качественно контролировалась нами по изменению интегральной интенсивности дифрактограмм. Силовые константы связи $(\text{Yb-O})_d$ растут монотонно при всех давлениях.

4.9. ИК- спектроскопия наноструктурированного YbFeO_3

Так как колебательный спектр кристаллических тел в основном определяется их структурным совершенством, наличие как химических, так и структурных дефекты приводят к изменению спектра кристалла [99]. ИК-спектры YbFeO_3 были получены при комнатной температуре из измерений коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел 400-4000 см^{-1} . Для анализа был выбран интервал волновых чисел 700-400 см^{-1} , который был аппроксимирован четырьмя функциями Гаусса (см. рис. 41). Рассмотрим

сначала спектр стартового образца YbFeO_3 (см. рис. 41(a)). Моды $\nu \sim 444 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \sim 497 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям связей Fe-O в октаэдрах FeO_6 . Моды $\nu \sim 547 \text{ см}^{-1}$ и 575 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей Fe-O в октаэдрах FeO_6 и Yb-O в докаэдрах YbO_8 соответственно. Это, в свою очередь, приводит к изменению силовых постоянных.

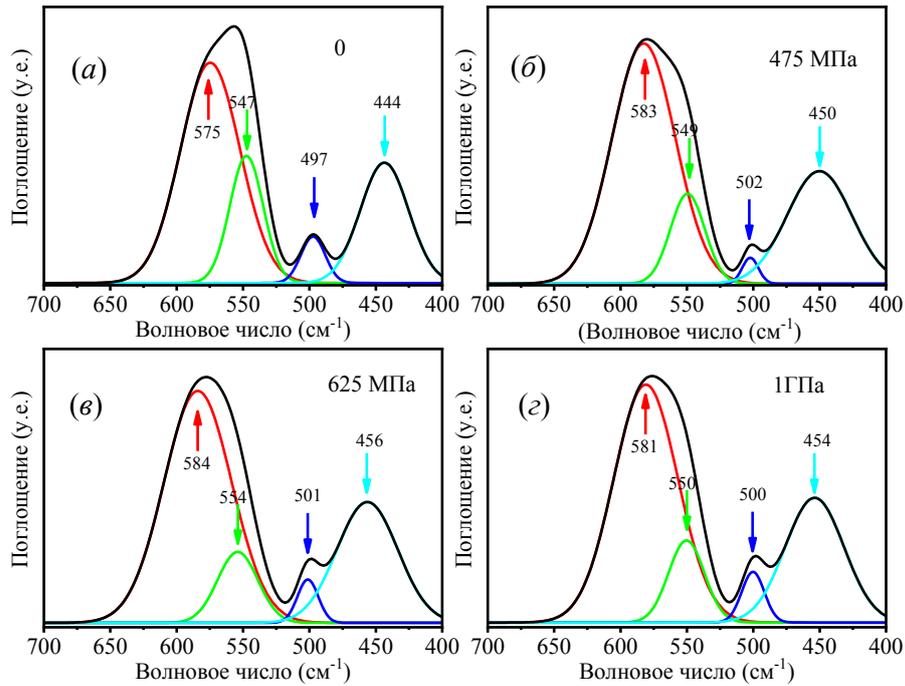


Рисунок 41 - Нормированные ИК-спектры стартового - (a) и наноструктурированных при давлениях 475 - (б), 625 - (в), 1000 МПа (г) порошков YbFeO_3

Как видно из рис. 41, после наноструктурирования моды деформационных и валентных колебаний октаэдра и додекаэдра, растут (см. табл. 16).

Таблица 16 - Зависимости силовых постоянных длинных связей $(\text{Fe-O})_{ol}$, $(\text{Yb-O})_{dl}$, коротких связей $(\text{Fe-O})_{os}$, $(\text{Yb-O})_{ds}$ от давления механоактивации YbFeO_3

P , (МПа)	$(\text{Fe-O})_{os}$, (см^{-1})	K , (Н/см)	$(\text{Fe-O})_{ol}$, (см^{-1})	K , (Н/см)	$(\text{Yb-O})_{ds}$, (см^{-1})	K , (Н/см)	$(\text{Yb-O})_{dl}$, (см^{-1})	K , (Н/см)
0	575	2.437	547	2.205	497	2.144	444	1.711
475	583	2.505	549	2.222	502	2.187	450	1.758
625	584	2.514	554	2.262	501	2.179	456	1.805
1000	581	2.488	550	2.230	500	2.170	454	1.789

4.10. ИК- спектроскопия $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

Далее рассмотрим зависимость поведения ИК - спектров поглощения $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ от концентрации x . Соответствующие спектры гексагональной структуры показаны на рис. 42(а). Широкие полосы поглощения в области $637\text{--}655\text{ см}^{-1}$ связаны с валентной модой связи Mn-O . Пики низкой интенсивности при 595 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи Yb-O-Mn [100]. Смещение полосы поглощения связи Mn/Fe-O в сторону меньших волновых чисел с ростом концентрации Fe, что можно объяснить разностью атомных масс ионов Mn и Fe. Спектры поглощения орторомбической и композитной фаз показаны на рис. 42(б).

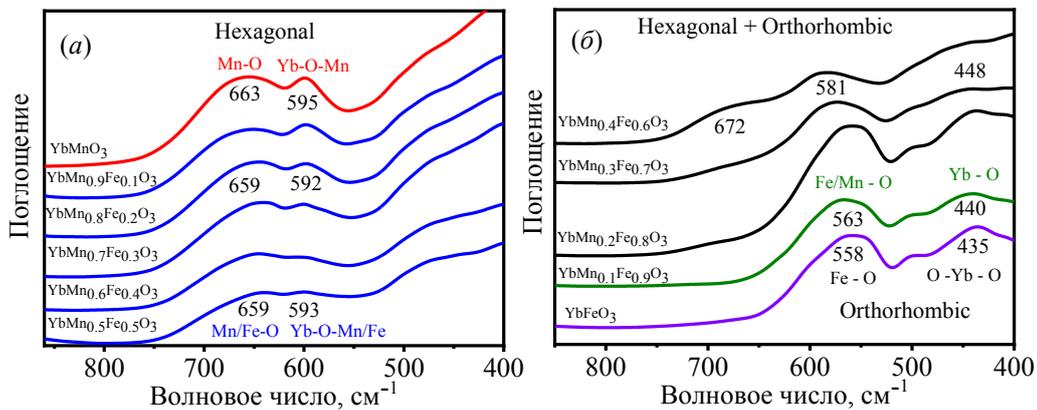


Рисунок 42 - Зависимость ИК - спектров поглощения гексагональной, орторомбической и композитной фаз $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ от концентрации x

Полосы в диапазоне $558\text{--}583\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентному колебанию Fe-O , которое характерно для октаэдрических групп FeO_6 как в композитном, так и в однофазном YbFeO_3 [101,102]. Полосы поглощения в диапазоне $435\text{--}442\text{ см}^{-1}$ типичны для соединений перовскитового типа и соответствуют деформационным колебаниям O-Yb-O .

В табл. 17 приведены силовые постоянные $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Как видно из таблицы, длины связей и силовые постоянные изменяются немонотонно с увеличением x , за исключением силовых постоянных, соответствующих связи Yb-O , которые растут.

Таблица 17 - Зависимости силовых постоянных $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ от концентрации x и давления

	YbMnO_3		YbMnO_3 -1ГПа		$\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$		$\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ -1ГПа	
	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)
(Mn-O)bs	663	3.231	663	3.230	659	3.191	661	3.208
(Fe-O)bs	-	-	-	-	659	3.202	661	3.220
(Mn-O)bl	595	2.602	594	2.592	592	2.571	592	2.575
(Fe-O)bs	-	-	-	-	592	2.580	592	2.584
(Yb-O)ds	458	1.828	472	1.935	482	2.024	483	2.025
(Yb-O)dl	393	1.344	404	1.423	405	1.423	407	1.437
	$\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$		$\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ -1ГПа		$\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$		$\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ -1ГПа	
	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)	ν , cm^{-1}	K , (Н/см)
(Mn-O)bs	659	3.186	654	3.141	672	3.315	669	3.290
(Fe-O)bs	659	3.198	654	3.152	672	3.327	669	3.302
(Mn-O)bl	593	2.585	-	-	581	2.477	579	2.460
(Fe-O)bl	593	2.595	-	-	581	2.486	579	2.469
(Yb-O)ds ₁	-	-	-	-	495	2.129	-	-
(Yb-O)ds ₂	476	1.967	478	1.982	448	1.742	454	1.788
(Yb-O)dl ₁	391	1.327	392	1.334	368	1.174	367	1.169
(Yb-O)dl ₂	309	0.827	-	-	308	0.821	302	0.793

Рассмотрим теперь, как изменяются ИК-спектры наноструктурированных составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. На рис. 43 приведены такие спектры для восьми образцов, четыре из которых представляют собой наноструктурированные составы (красный цвет), а четыре - стартовые составы. После наноструктурирования моды деформационных и валентных колебаний октаэдра, бипирамиды и додекаэдра изменяются немонотонно (см. табл. 17).

Как видно из рис. 43(*a, a', б, б'*), пики поглощения Mn/Fe-O (663 cm^{-1} и 695.1 cm^{-1}) остаются на месте, амплитуды мод Yb-O-Mn/Fe слегка увеличиваются (600 cm^{-1}), моды деформационных колебаний при 397 cm^{-1} остается также на месте. Мода колебаний при 640 cm^{-1} , соответствующая Mn-O $\text{YbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, практически остается на месте после наноструктурирования (см. рис. 43(*в, в', г, г'*)). Мода колебаний связи Yb-O

соответствует 597 см^{-1} . Составу $\text{YbFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ характерны моды при 667, 579, 454, 367 и 302 см^{-1} . Первая и вторая моды соответствуют валентному колебанию Mn/Fe–O кислородного октаэдра композита. Следующие три моды соответствуют докаэдру $(\text{Yb-O})_d$.

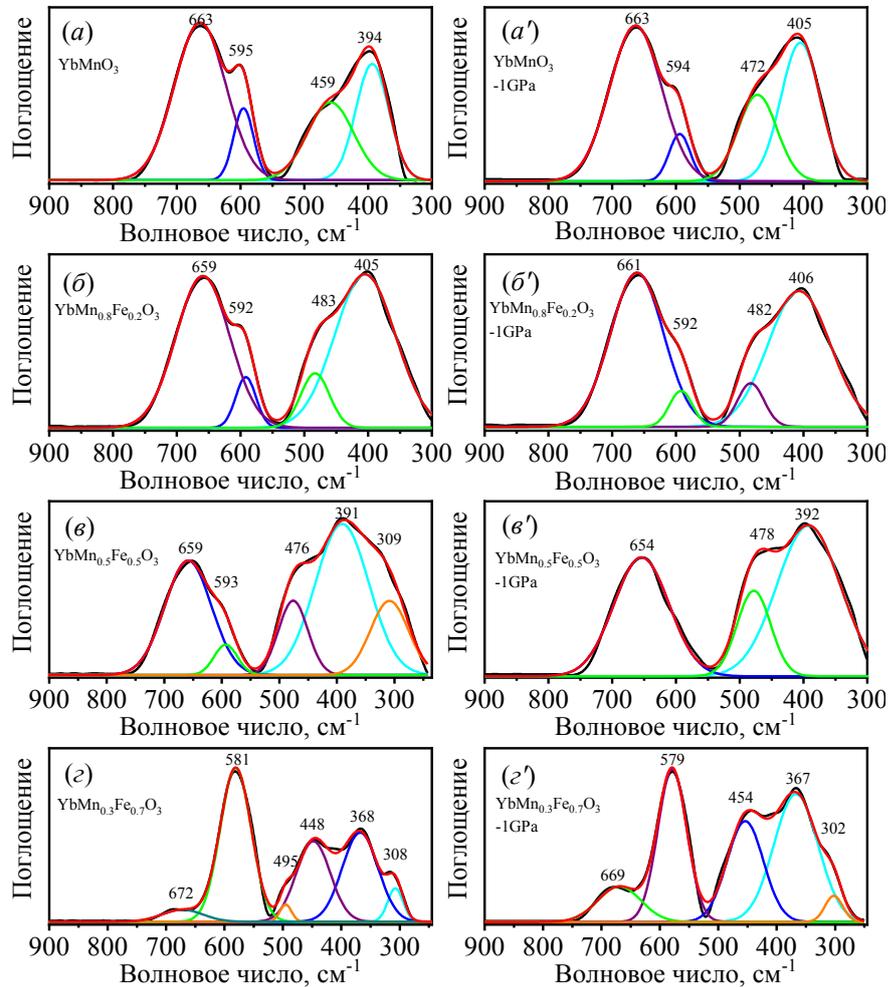


Рисунок 43 - Нормированные ИК-спектры стартового и наноструктурированных при давлениях 1000 МПа порошков YbMnO_3 – (a,a'), $\text{YbMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ – (б,б'), $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ – (в,в'), $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ – (г,г')

4.11. Диэлектрические спектры $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и YbFeO_3

Далее рассмотрим поведение диэлектрической проницаемости ϵ' в зависимости от давления механоактивации. На рис. 44 приведены графики зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, стартового и

наноструктурированных при различных давлениях образцов. Характерным для наноструктурированных составов является размытое релаксационное поведение диэлектрической проницаемости в интервале температур 50 - 250 °С. Так как в этом интервале не наблюдается фазовых переходов, то такое поведение можно объяснить максвелл-вагнеровской релаксацией.

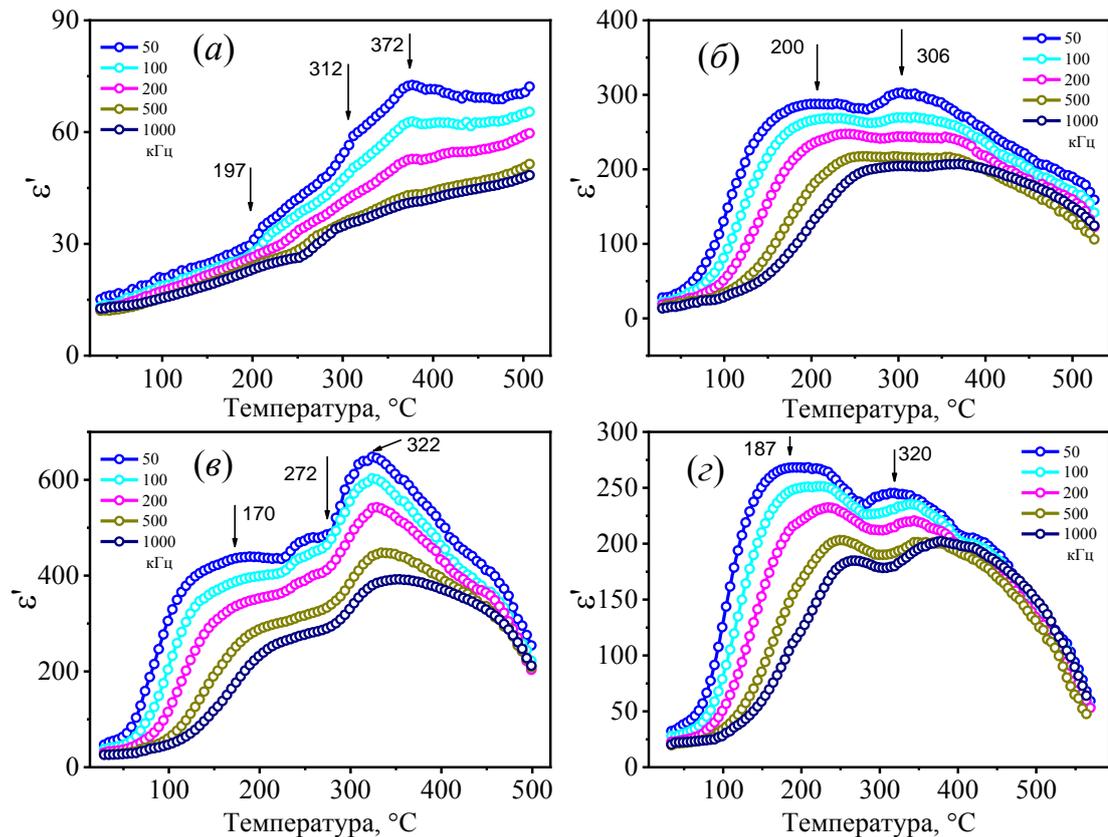


Рисунок 44 - Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от давления механоактивации $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) - стартовый образец, (б) - 300 МПа, (г) - 700 МПа и (з) - 1000 МПа

Второй максимум, начинающийся в окрестности 300 °С, возможно обусловлен фазовым переходом из ферримагнитного состояния в парамагнитное состояние. Согласно литературным данным $T_N = 277$ °С [103].

Ниже на рис. 45 приведены графики зависимостей ϵ' и $\text{tg}\delta$ стартового и механоактивированных при различных давлениях образцов YbFeO_3 .

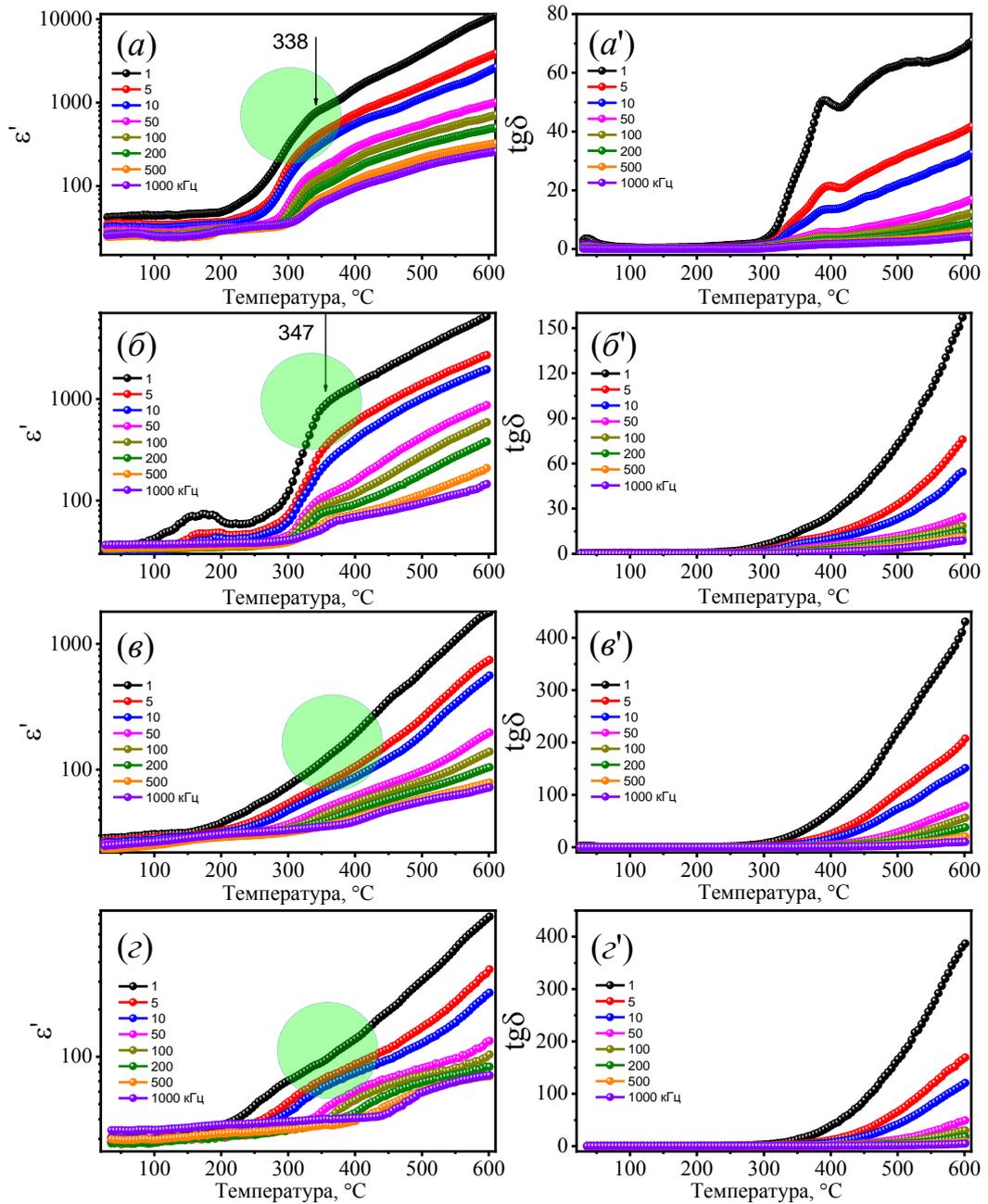


Рисунок 45 - Температурно - частотные зависимости ϵ' стартового - (а), механоактивированных при давлении 200 - (б), 500 - (е), 1000 МПа - (з) и $\text{tg}\delta$ (а'), (б'), (е'), (з'), соответственно, образцов YbFeO_3

Как видно из рис. 45(б), аномалия ϵ' в интервале 100 - 200 °С соответствует максвелл-вагнеровской релаксации, так как обратный температурный ход эту аномалию не обнаруживает. Плавные изгибы ϵ' (рис. 44а,б), наблюдаемые при 338°С и 344°С, возможно обусловлены откликом на антиферромагнитный фазовый переход. Согласно литературным данным [20], этот переход наблюдается при $T_N = 354$ °С. Характерным для других

наноструктурированных образцов является более плавный и размытый рост ε' , что не позволяет давать количественную оценку T_N магнитного фазового перехода в данном температурном интервале методом диэлектрической спектроскопии. Аналогичное поведение характерно и для $tg\delta$ этих образцов.

4.12. Диэлектрические спектры $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$

На рисунках 46 и 47 приведены температурно - частотные зависимости ε' и ε'' гексагональной фазы, сосуществующих гексагональной и орторомбической фаз $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$ и ортомбической фазы $YbFeO_3$. В интервале $x = 0.1 - 0.5$ формируются твердые растворы гексагональной сингонии, $x = 0.5 - 0.6$ - переходная область к комозиту, а $x = 0.6 - 0.8$ - область формирования состава в виде композита. Далее от $x = 0.8$ простирается область твердого раствора орторомбической сингонии, за исключением состава $x = 1.0$, где формируется чистая фаза ортоферрита.

На высоких частотах для составов гексагональной фазы с $x = 0.4$ и 0.6 при $T = 400$ °C наблюдается достаточно резкое уменьшение ε' (рис. 46(д)), которая принимает отрицательное значение. Составы с $x = 0.7$ и 0.8 (см. рис. 46(б) и рис. 47(е)) имеют аналогичные аномалии ε' , но температура, при которой они наблюдаются, равна 300 °C. Однако для состава с $x = 0.9$ (см. рис. 47(з)) эта температура приближается к 500 °C. Для орторомбического $YbFeO_3$ (см. рис. 47(д)) такая аномалия отсутствует, как и для состава с $x = 0.5$. Причиной отрицательного поведения ε' может быть изменение типа проводимости. Чаще всего при достаточно высоких температурах такая аномалия обусловлена переходом от полупроводникового типа проводимости к металлическому типу проводимости. За счет большой проводимости в составах при высоких температурах может наблюдаться перколяционный эффект.

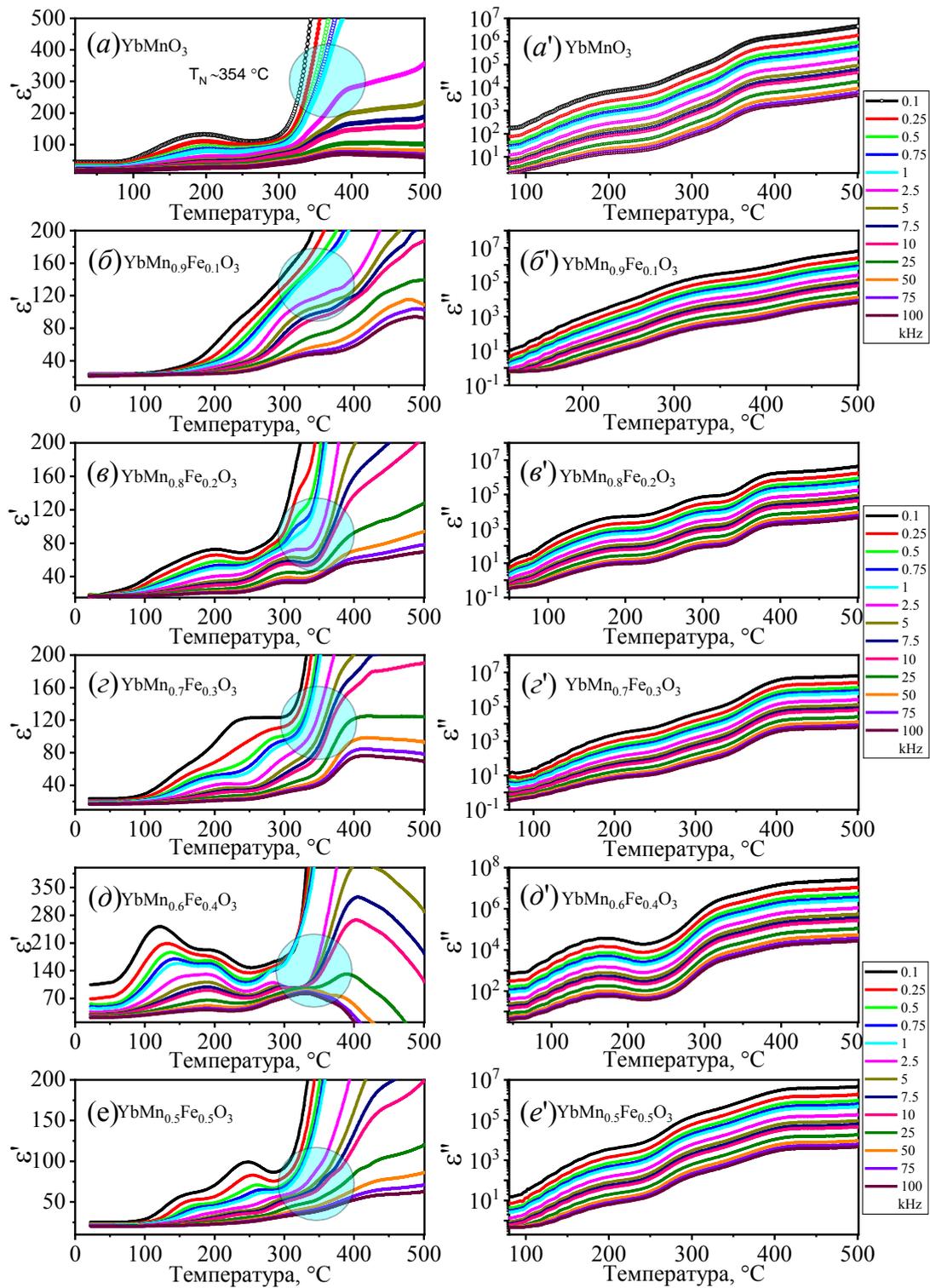


Рисунок 46 - Температурно - частотные зависимости ε' и ε'' гексагональной сингонии $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Релаксорное поведение ε' , наблюдаемое для некоторых составов в интервале $T = 100 - 200$ °C обусловлено максвелл - вагнеровской поляризацией. Зависимость ε'' от температуры не сопровождается заметными аномалиями и во многом определяется проводимостью образца.

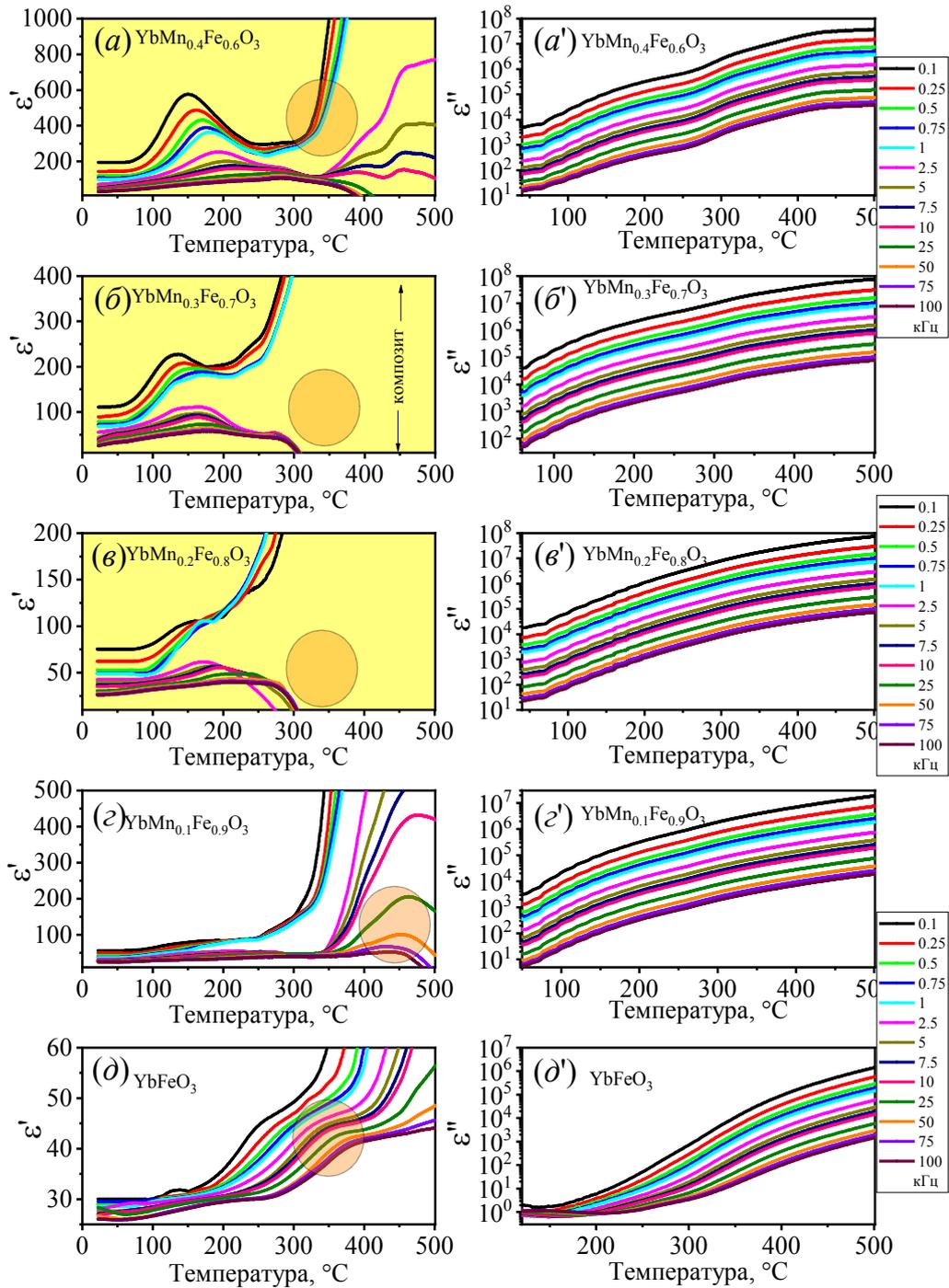


Рисунок 47 - Температурно - частотные зависимости ε' и ε''

сосуществующих гексагональной и орторомбической фаз (желтый цвет-композит) $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и ромбической фазы YbFeO_3

Далее рассмотрим диэлектрические спектры наноструктурированных при давлении 1 МПа составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. На рис. 48 приведены температурно-частотные зависимости ε' и $\text{tg}\delta$ составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ различных концентраций, механоактивированных при фиксированном давлении, равном

1 ГПа.

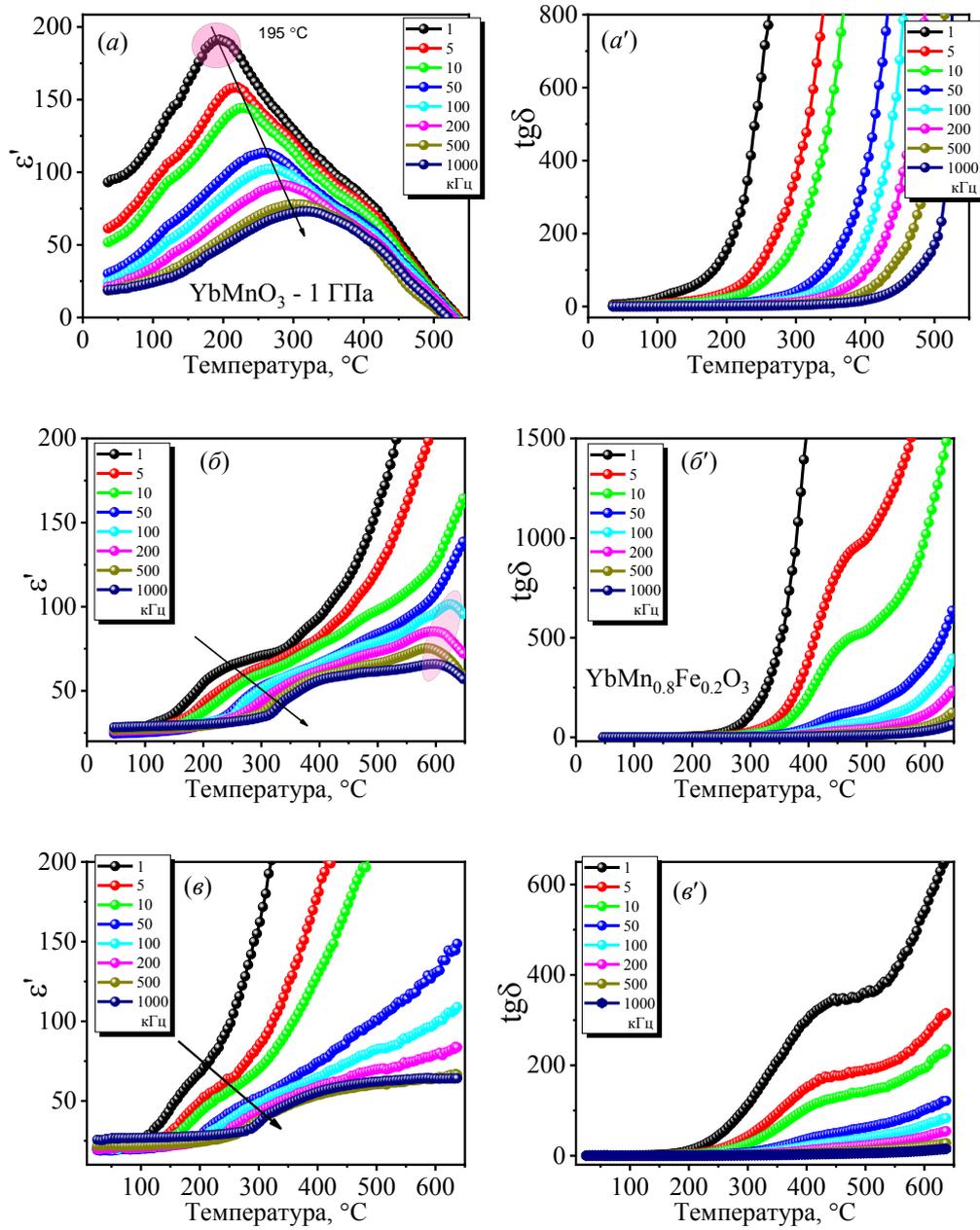


Рисунок 48 - Температурно-частотные зависимости действительной части ε' и $\text{tg}\delta$ механоактивированного при давлении 1 ГПа $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ для x :
 (a, a') - 0; (б, б') - 0.2; (в, в') - 0.5

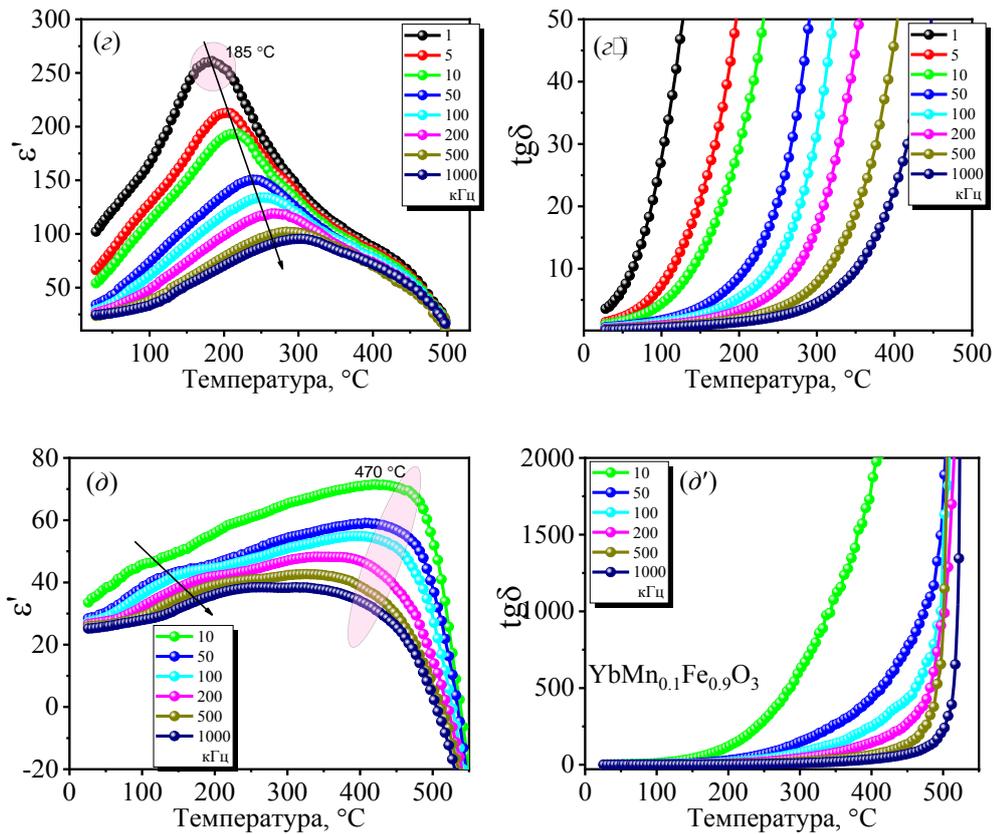


Рисунок 48 (продолжение) - Температурно-частотные зависимости действительной части ε' и $tg\delta$ наноструктурированного при давлении 1 ГПа $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$ для x : (z, z') - 0.7; (d, d') - 0.9

Как видно из рис.48(прод), при $x \rightarrow 1$ характер зависимостей ε' и $tg\delta$ становится более крутым; ε' принимает отрицательные значения после 500 °C, а $tg\delta$ приобретает гигантские значения. Это обусловлено большой сквозной проводимостью образцов.

На основании результатов изучения диэлектрической проницаемости, импеданс - спектров, оптических и ИК- спектров $YbFeO_3$, $Yb_3Fe_5O_{12}$ и $YbMn_{1-x}Fe_xO_3$ сформулировано **третье** научное положение, выносимое на защиту:

Уменьшение размеров областей когерентного рассеяния D $YbFeO_3$, $Yb_3Fe_5O_{12}$ до критических величин приводит к росту волновых чисел мод колебаний ИК-спектров, силовых констант и немонотонному уменьшению ширины запрещенной зоны E_g . Аномалии на диэлектрических спектрах обусловлены откликом кристаллической структуры составов на магнитные фазовые переходы.

4.13. Выводы к главе IV

1. Экспериментальные данные импедансной спектроскопии YbFeO_3 свидетельствуют об отсутствии заметного эффекта зернограничной фазы или о незначительном вкладе ее в комплексную величину Z^* . Характер проводимости имеет особенность термически активируемого процесса.
2. Величины $Z'(\omega)$ монотонно уменьшаются с ростом частоты и сливаются в линию на высоких частотах. Рост $Z'(\omega)$ при высоких давлениях механоактивации (500 и 1000 МПа) объясняется увеличением концентрации остаточных дислокаций и рассеянием носителей заряда на них.
3. Уменьшение $Z'(\omega)$ с ростом температуры и ω обусловлено увеличением проводимости на переменном токе.
4. Энергия активации E_a YbFeO_3 , рассчитанная из уравнения Аррениуса, увеличивается с ростом давления механоактивации.
5. Температурная зависимость подгоночного параметра R_g имеет экспоненциальное недебаевское поведение, и уменьшается с ростом температуры. Параметр C_g при этом изменяется немонотонно.
6. С ростом температуры и частоты $Z'(\omega)$ $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ подавляются и сливаются в одну линию в интервале частот 10^3 - 10^5 Гц. Зависимость $Z''(\omega)$ имеет релаксационное поведение.
7. Зернограничный эффект $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (наличие второй дуги на низких частотах) наблюдается начиная с $x = 0.7$.
8. На графиках энергий активации наблюдается несколько изломов, соответствующих границам зерен, температуре магнитного перехода и температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (для гексагонального YbFeO_3).
9. Увеличение R_{gb} с повышением температуры объясняется рассеянием носителей заряда на границах зерен. Рост C_{gb} связан с тепловым расширением объема зерна. Такое расширение должно приводить к уменьшению толщины границ зерен. Величина C_{gb} обратно пропорциональна толщине границ зерен.

10. Характерным для графиков зависимости $Z''(\omega)$ немеханоактивированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ является слияние в линию, происходящее на более высоких частотах ($>10^5$ Гц), чем для механоактивированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
11. Для $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с двумя дугами формирование диаграмм Коула- Коула происходит, начиная с комнатных температур.
12. Характер изменения температурной зависимости подгоночных параметров эквивалентных схем составов с $x = 0.7$ и $x = 0.8$ существенно отличаются от остальных концентраций.
13. Скачок $(\overline{U^2})^{1/2}$ $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и E_g , характерный для образца с $D = 75$ нм, обусловлен динамической рекристаллизацией и «залечиванием» кристаллической решетки.
14. Характер изменения E_g YbFeO_3 с ростом давления механоактивации немонотонен, а E_g $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с ростом x растет.
15. Для наноструктурированного YbFeO_3 характерно увеличение всех мод колебаний.
16. Диэлектрическая проницаемость в максимуме ε' наноструктурированного $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ выше, чем ε' стартового образца, что может быть обусловлено остаточными структурными дефектами.
17. С ростом давления наноструктурирования YbFeO_3 $\varepsilon'(T)$ размывается, и излом на зависимости $\varepsilon'(T)$, соответствующий отклику структуры на магнитный фазовый переход, смещается в область высоких температур.
18. Увеличение x в $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ выше 0.8 сопровождается размыванием зависимости $\varepsilon'(T)$, обусловленной увеличением концентрации носителей и переходом от полупроводникового типа носителей к металлическому типу носителей.

Глава V. Магнитные и гальваномагнитные явления

5.1. Петли магнитного гистерезиса $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Кривая намагничивания (петля гистерезиса) относится к одному из параметров структурно-чувствительных свойств магнитных материалов и зависит от наличия дефектов в кристаллической решетке и размеров кристаллитов. Дефекты являются источниками нарушения однородности спонтанной намагниченности (M_s) магнитных материалов. Распределение M_s в магнитных материалах имеет вид так называемой доменной структуры. Многие структурно - чувствительные свойства и их зависимость от давления механоактивации, как источника генерирования структурных дефектов в конечном итоге определяются взаимодействием доменной структуры с дефектами кристаллической решетки и с макроскопическими дефектами.

Петли гистерезиса $M(H)$ $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (см. рис. 49(а)) имеют практически прямоугольную и насыщенную форму. С уменьшением среднего размера области когерентного рассеяния D до 75 нм ($P = 750$ МПа) остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c) уменьшаются коррелированно (см. рис. рис. 49(б)). Далее под размерами частиц будем подразумевать размеры D . Спонтанная намагниченность M_s образца с $D \sim 213$ нм ($P = 350$ МПа) после некоторого спада изменяется аналогично M_r и H_c . Рост H_c может быть обусловлен наличием структурных дефектов, которые являются стопорами процессу движения (переключения) доменных стенок. Другой причиной увеличения H_c являются малые размеры (в нашем случае D) механоактивированных частиц. С уменьшением размера частиц, поверхностная энергия становится сравнимой с магнитостатической энергией частицы, которая пропорциональна $M^2 \cdot D^3$, где M - намагниченность домена, D - средний размер области когерентного рассеяния наночастицы. Энергия доменной стенки $\sim \sigma \cdot D^2$, где σ - плотность энергии на единицу поверхности. Однодоменное состояние возникает при равенстве этих энергий. Откуда следует, что:

$$D_{\text{crit}} \sim \sigma/M^2 \quad (11)$$

Параметры магнитных материалов, такие как коэрцитивная сила (H_c), магнитная проницаемость (μ), намагниченность насыщения (M_s), зависят от формы частиц, случайной ориентации кристаллографических осей, наличия дефектов кристаллической решетки и размера зерен $2R_c$ (кластеры).

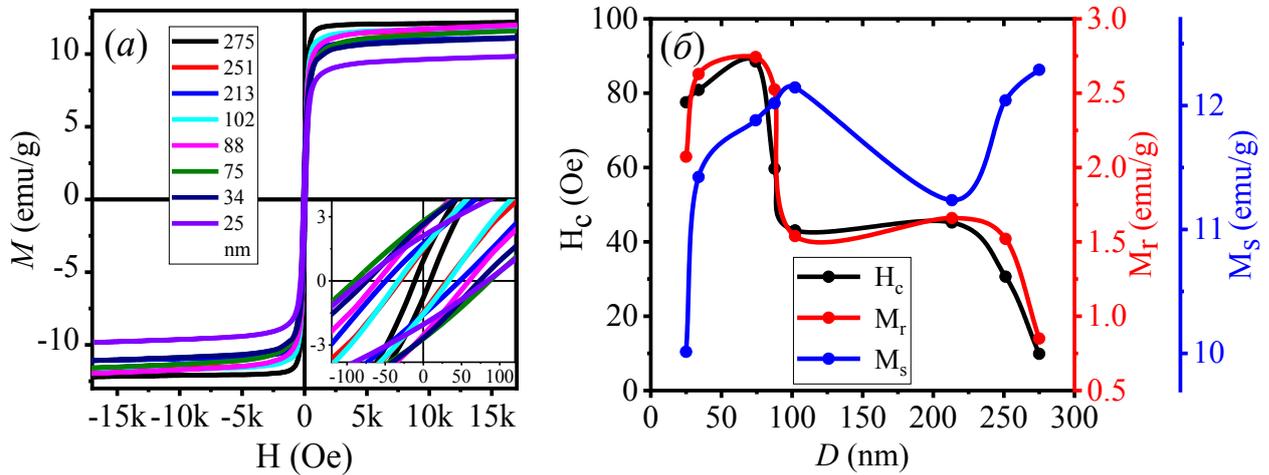


Рисунок 49 - Размерные зависимости: (а) - петли магнитного гистерезиса, (б) - коэрцитивного поля H_c , остаточной намагниченности M_r и намагниченности насыщения M_s $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Процесс, сопровождающий генерацию структурных дефектов и диспергирование макроскопических магнитных материалов, - это механоактивация, представляющая собой при высоких давлениях наноструктурирование «сверху-вниз». При этом для магнитных материалов характерно возникновение неоднородного распределения намагниченности - стохастической (случайной) магнитной структуры при сохранении ферромагнитного порядка на характерных длинах $2R_L$, ($R_L \gg R_c$). В этом случае для изучения корреляции структура-свойство можно использовать модель случайной магнитной анизотропии, которая предполагает, что оси легкого намагничивания в отдельных зернах (кластерах) ориентированы случайным образом [104–108].

В нанокристаллических материалах малые размеры зерен и случайная ориентация кристаллографических осей приводят к возникновению

локальной анизотропии намагниченности, флуктуирующей в пространстве. Закон приближения намагниченности насыщения является теоретической основой для определения флуктуирующих в пространстве параметров локальной анизотропии [109].

Для кубических поликристаллов со случайной ориентацией осей легкого намагничивания в кристаллитах закон выхода на насыщение в приближении малых углов и отсутствия магнитостатического взаимодействия между магнитными моментами кристаллитов имеет вид:

$$M(H) = M_S - (\eta M_S)H^2, \quad (12)$$

где

$$\eta \approx 8/105(K/\mu_0 M_S)^2 \quad (13)$$

Построив зависимость намагниченности $M(H) = f(H^{-2})$ и аппроксимировав эту зависимость линейной функцией, получим соответствующее значение M_S . Далее по формуле (13) вычислим коэффициент анизотропии K . Поле анизотропии H_a оценивалось по формуле:

$$H_a = 2K/M_S \quad (14)$$

Полученные результаты представлены в табл. 16.

Таблица 16 - Значения размеров D и соответствующие константы анизотропии

D (нм)	275	251	213	102	88	75	34	25
K (10^4 Дж/м ³)	2.69	2.91	3.03	3.94	4.45	4.53	4.08	3.45
H_a (кЭ)	6.31	6.62	7.62	9.16	10.45	10.75	10.47	10.25

При уменьшении среднего размера D до 75 нм ($P = 750$ МПа) в процессе механоактивации M_r и H_c изменяются коррелированно (см. рис. 49(б)), а намагниченность M_S образцов с размерами менее 102 нм изменяется практически в так же, как M_r и H_c . Как показано на рис. 49(б), максимальное значение H_{cmax} соответствует размеру $D = 75$ нм. Этот размер D оказывается критическим размером $D_{crit(2)}$, характерным для малых частиц [110], и эта величина имеет разный смысл для разных составов. Поэтому кривые

намагничивания ансамблей наночастиц с размерами, близкими к критическому однодоменному размеру, характеризуются наибольшими значениями H_c и M_r .

Дальнейшее уменьшение размера D приводит к уменьшению H_c , M_r и M_s , а суперпарамагнетизм должен наблюдаться при определенном размере частиц $D_{\text{crit}(1)}$, где H_c и M_s равны нулю, что возможно благодаря существованию механизма межзеренного ферромагнитного обменного взаимодействия при условии, что размер зерна D меньше длины обменного взаимодействия. Из рис. 49(б) следует, что $D_{\text{crit}(1)}$ для нашего состава меньше 25 нм. Это так называемая модель случайной магнитной анизотропии [111,112].

5.2. Петли магнитного гистерезиса YbFeO_3

Ранее нами в работе [18] были представлены результаты изучения влияния механического силового воздействия на магнитные свойства $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и было обнаружено, что такие параметры, как коэрцитивная сила H_c , намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность M_r зависят от формы, случайной ориентации кристаллографических осей, наличия дефектов в кристаллической решетке и размеров зерен $2R_c$ (кластеры).

Как было сказано выше, механоактивация магнитных кристаллических тел представляет собой процесс накопления структурных дефектов и механических напряжений в кристаллитах с последующим диспергированием последних, при этом в них формируется стохастическая магнитная структура с неоднородным распределением намагниченности. Поэтому для изучения корреляции структура-свойство, как было сказано выше, пользуются моделью случайной магнитной анизотропии, предполагающей, что оси легкого намагничивания в отдельных кристаллитах (кластерах) ориентированы случайным образом [104]. Случайная ориентация кристаллографических осей приводит к формированию флуктуирующей в пространстве локальной анизотропии. Для большинства одноосных поликристаллов со случайно ориентированными осями легкого намагничивания в кристаллитах в области сильных магнитных полей кривая

намагничивания может быть описана законом приближения намагниченности к насыщению (ЗПН) [109,113,114]:

$$\frac{M(H)}{M_s} = M_s \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a^{1/2} H_a}{H} \right)^2 \right], \quad (15)$$

где $a^{1/2} H_a$ – среднеквадратичная флуктуация эффективного поля локальной анизотропии (внутри радиуса R_c), a – дисперсия осей анизотропии, равная 1/15 для случайно ориентированных осей одноосной анизотропии. Появление коэффициента 1/2 обусловлено «внутренним» магнитным полем, которое вызвано различием в ориентации векторов намагниченности различных зёрен и необходим при измерениях в полях $H \ll 4\pi M_s$ [115].

Однако формула (14) не отвечает истинному ходу кривой $M(H)$ YbFO в магнитных полях выше 2 кЭ (смотри рис. 50(а), вставка в левом углу). Для аппроксимации наиболее подходящей оказалась формула, предложенная в [116]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_A^2}{H^2 (H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right) + \chi H, \quad (16)$$

где H_R – обменное поле, χH – высокополевой парамагнитный отклик [117–119]. В больших полях χH вносит в $M(H)$ достаточно весомый вклад, растущий линейно с ростом магнитного поля H . Как видно из вставки в нижнем правом углу рис. 50(а), YbFO является магнито-мягким составом с коэрцитивным полем $H_c < 100$ Ое. Смещение доменов происходит при меньших, чем H_c значениях магнитных полей, и для необратимого вращения магнитных моментов также достаточны поля порядка H_c . Поэтому важен выбор наиболее подходящей аппроксимирующей функции и подбор подгоночных параметров. Исходя из этих соображений, нами был выбран нижний порог поля равным 200 Э, а верхний – 2 кЭ, и проведена подгонка к закону приближения намагниченности к насыщению для пяти образцов (см. рис. 50(б)). Аппроксимация кривой экспериментальных данных была выполнена в Origin с использованием NLSF [116]. Значения статистических

подгоночных параметров k^2 и R^2 для всех образцов приведены в табл. 17, а микроскопические параметры, полученные при подгонке, в табл. 18.

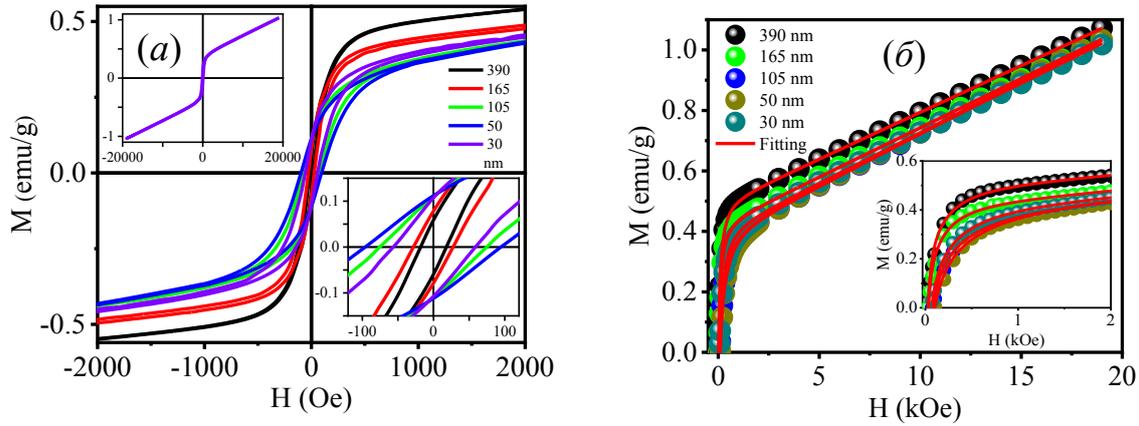


Рисунок 50 - Петли магнитного гистерезиса (а) и подгонка к закону приближения намагниченности к насыщению (б) для YbFeO_3

Таблица 17. Значения подгоночных параметров k^2 и R^2 образцов YbFeO_3 .

$2R_c$, нм	30	50	105	165	390
$k^2 \times 10^{-5}$	1.68	8.37	2.16	10.1	18.2
R^2	0.99997	0.99988	0.99996	0.99981	0.99966

Расчет константы эффективной локальной анизотропии образцов был проведен по формуле:

$$K_{eff} = \frac{H_a M_s}{2} \quad (17)$$

В табл. 18 приведены размеры $2R_c$ и соответствующие им M_s , χ , H_R , H_a и константы K_{eff} .

Таблица 18. Зависимость значений параметров стохастических доменов от размеров кристаллитов YbFeO_3 .

$2R_c$, nm	30	50	105	165	390
H_a , Oe	1410	1182	1646	860	883
M_s , emu/g	0.395	0.383	0.378	0.417	0.485
H_R , Oe	621	788	723	414	455
χ , 10^{-5} emu/(g·Oe)	3.299	3.431	3.453	3.255	3.086
K_{eff} , J/m ³	233.4	187.9	258.7	149.8	178.7

Теперь рассмотрим зависимость основных параметров магнитной петли гистерезиса от размеров D . Согласно классическим представлениям [120], величина H_c определяется энергией сопротивления движению доменной стенки, и начиная с величин $\sim 0,1-1$ мкм, уменьшается с увеличением («размера зерна») D . При этом процесс намагничивания определяется магнитокристаллической анизотропией отдельных зерен. Связь между H_c и D может быть представлена следующим выражением:

$$H_c \sim D^{-n}, \quad (18)$$

где n – теоретически любое положительное число.

Для YbFO такая связь характерна, начиная с 50 нм. Уменьшение D приводит к нарушению этой связи и уменьшению H_c , т.е. зависимость имеет вид:

$$H_c \sim D^n \quad (19)$$

Это оказывается возможным вследствие существования межзеренного ферромагнитного обменного взаимодействия, что имеет место, когда размер зерна D оказывается меньше, чем длина обменного взаимодействия L_{ex} [111]. Такая зависимость H_c от D литературе получила название диаграммы Хейцера [121]. Она позволяет определить критический размер зерна D_{cr} ($2R_c^*$). В нашем случае этот параметр равен 50 нм (см. рис. 51). Параметр M_r практически повторяет ход H_c .

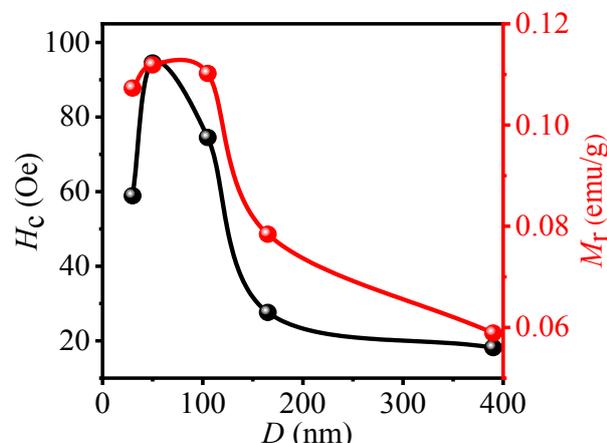


Рисунок 51 - Размерные зависимости коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r YbFeO_3

5.3. Петли магнитного гистерезиса макроскопического $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Как известно, основными критериями возможности практического применения магнитных материалов являются параметры петли магнитного гистерезиса. На рис. 52(a) приведена часть петель магнитного гистерезиса $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, полученных нами, а на рис. 52(б) - зависимости коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r от молярной концентрации Fe^{3+} .

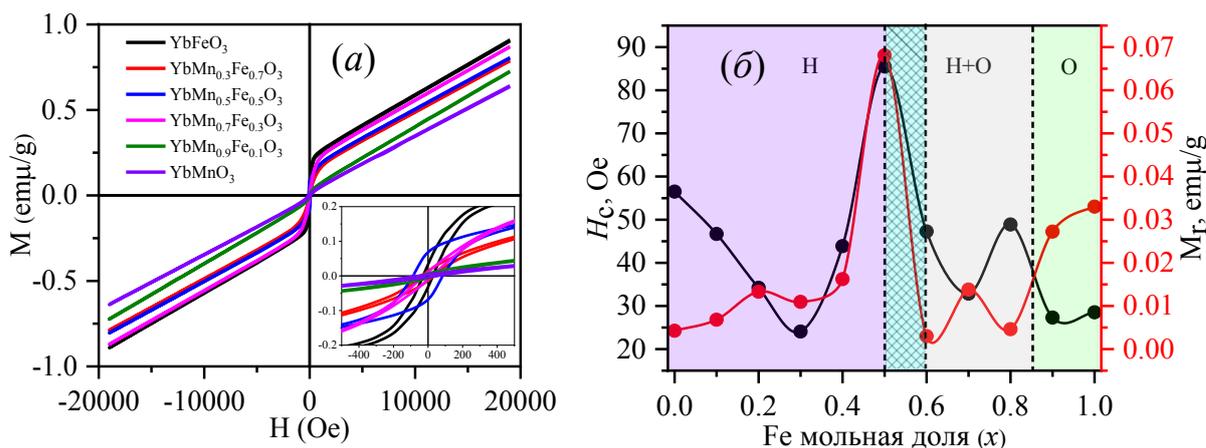


Рисунок 52 – Зависимости петель магнитного гистерезиса (a), коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r (б) $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ от x

Для аппроксимации кривых намагниченности применялась формула (16), предложенная в [116]. Константу эффективной локальной анизотропии определяли по формуле (17). Обменное поле связано с эффективной энергией обменного взаимодействия следующим образом:

$$H_R = \frac{2A}{M_S R_C^2}, \quad (20)$$

где A - эффективная энергия обменного взаимодействия, R_C - радиус области когерентного рассеяния D .

Обменное поле H_R является пороговой величиной поля анизотропии, ниже которой обменное взаимодействие вызывает образование стохастических доменов, а выше - вращение намагниченностей внутри D .

Все параметры, вычисленные из петель гистерезиса и формул (20, 21), приведены в табл. 19.

Таблица 19. Зависимость значений параметров стохастических доменов немеханоактивированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ от концентрации x .

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
R_c , нм	118.4	88.2	104.7	82.1	45.3	126.1	97.3	76.4	160.1	143.2	132.9
H_a , Э	3694	3591	2475	2088	2792	1610	3976	2930	3814	940	960
M_s , у.м.е/г	0.0208	0.0384	0.136	0.200	0.119	0.166	0.0145	0.150	0.0191	0.148	0.225
H_R , Э	1964	2200	1397	1245	1600	678	2314	1710	2296	439	452
$A, 10^{-8}$ эрг/см	1.87	2.16	6.55	5.67	1.28	5.57	1.07	4.92	3.82	4.56	6.17
$\chi, 10^{-5}$ уме/(г·Э)	3.241	3.616	3.679	3.556	3.437	3.361	3.441	3.370	3.399	3.254	3.572
K_{eff} , Э/см ³	251	453	1060	1410	1080	833	195	1440	267	504	742

Как видно из рис. 52(б), среди составов Н-фазы и Н+О - фаз составу с $x = 0.5$ свойственны максимальные значения H_c и M_r и минимальные значения H_R и H_a . Минимальное значение H_a означает, что энергия, необходимая для переориентации магнитных моментов от оси легкого намагничивания вдоль направления магнитного поля, минимальна. В таком случае напряженность магнитного поля H , необходимая для достижения насыщения, также должна быть минимальной. Однако из этого не следует, что H_c также должна быть минимальным. Как известно, что H_c определяется сопротивлением движению магнитных доменных стенок. Стопорами движения доменных стенок могут выступать дислокации, микродеформации и т.д.[115]. Как видно из рис. 15(а), составу с $x = 0.5$ соответствуют максимальные значения микродеформаций $\Delta d/d$. Также отметим, что этот состав имеет минимальную плотность. Однако для выяснения механизма этого явления необходимо выполнить дополнительные исследования, выходящие за рамки задач данной работы.

5.4. Петли магнитного гистерезиса наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Для описания магнитных свойств наноструктурированных $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мы также воспользовались моделью случайной магнитной анизотропии. Как известно, в этой модели спиновая структура ферромагнетика определяется обменным взаимодействием A , намагниченностью насыщения M_s , локальной анизотропией K и областью однородной ориентации этой анизотропии $2R_c$. Принято считать, что оси локальной анизотропии в отдельных зернах имеют случайную ориентацию, а ферромагнитный порядок имеет характерную длину магнитной ориентационной когерентности $2R_L \gg 2R_c$. Структуры такой размерности, как мы уже знаем, принято называть стохастическими доменами, и к ним применим закон приближения намагниченности к насыщению [122]. Стохастический домен охватывает достаточно большое число зерен, и в таком домене локальные магнитные моменты имеют близкую к параллельной ориентацию. За размеры зерен $2R_c$, формируемых после механоактивации при давлении 1 ГПа, нами, как и прежде, приняты размеры областей когерентного рассеяния D . В табл. 20 приведены величины $R_c = D/2$. Как и для многих ферромагнитных материалов, экспериментальные петли магнитного гистерезиса $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, как видно из рис. 53(а), в пределах напряженностей магнитных полей, приложенных в данной работе, не насыщаются. Поэтому для их аппроксимации нами была использована функция (16), приведенная в [117–119]. Результаты аппроксимации без учета χH представлены на рис. рис. 53(б). Графики зависимостей параметров коэрцитивного поля (H_c) и остаточной намагниченности (M_r) петель гистерезиса от концентрации x , построенные по точкам пересечения кривых $M(H)$ с осями H и M , приведены на рис. 54.

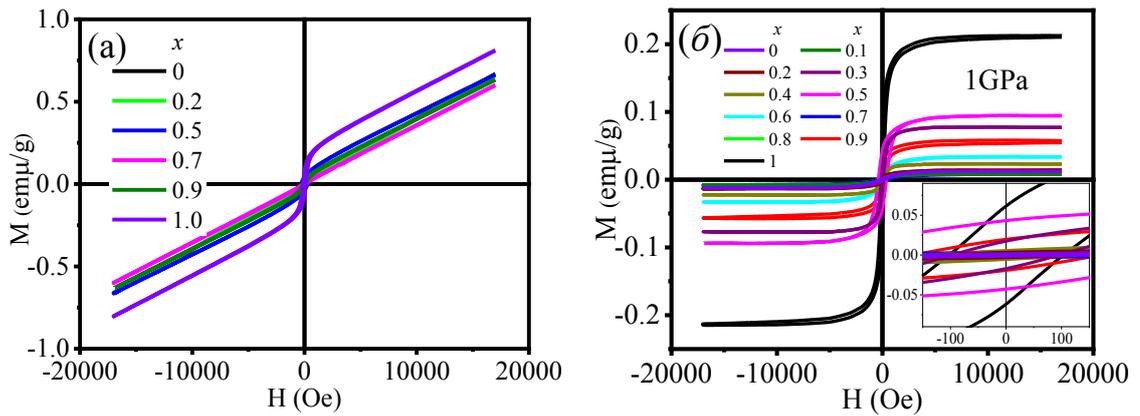


Рисунок 53 - Петли магнитного гистерезиса стартового и механоактивированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ до аппроксимации - (а) и после аппроксимации - (б)

Оба параметра при приближении к границе композита изменяются монотонно и согласованно. В области Н - фазы при $x = 0.5$ и при $x = 0.7$ наблюдаются максимумы H_c . В точке $x = 0.5$ максимальны M_r и намагниченность насыщения (M_s). Коэффициент эффективной локальной анизотропии вычислялся по формуле (17).

Параметр K_{eff} в точке $x = 0.5$ также имеет максимум среди сложных составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Обменная энергия A вычислялась по формуле (20).

Как видно из рис. 54, максимуму H_c внутри существования композита соответствует минимум M_r . Большое значение H_c может быть обусловлено затруднением движения доменных стенок и эффектом пиннинга. Большим значениям H_c соответствуют также большие значения H_a (см. табл. 20).

Энергия H_a равна сумме энергий от различных видов анизотропии, в том числе и от магнитостатической анизотропии, вызванной манитостатическим зарядами на поверхностях различных фаз [123]. Наконец, в орторомбической области, где концентрация Fe^{3+} максимальная, наблюдается резкое уменьшение H_c и такой же резкий рост M_r . Для немеханоактивированного состава YbFO нами ранее было обнаружено, что M_r составляет 0.032 emu/g , в то время, когда у наноструктурированного образца этот параметр увеличивается примерно в два раза.

Таблица 20. Зависимость параметров стохастических доменов наноструктурированного $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ от концентрации x

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
R_c, nm	87.42	31.09	48.48	31.09	33.17	43.88	34.42	34.66	25.58	44.73	15.72
H_a, Oe	8289	7192	7611	2514	2392	3318	7343	8864	8656	3058	2183
$M_s, \text{emu/g}$	0.012	0.008	0.014	0.077	0.023	0.094	0.034	0.009	0.014	0.056	0.210
H_R, Oe	4137	3743	4222	1140	901	940	3974	3839	4377	1362	951
$A, 10^{-9} \text{ erg/cm}$	12.7	9.7	4.5	2.9	0.76	5.4	5.5	1.4	1.4	5.3	1.7
$\chi, 10^{-5} \text{ emu/(g}\cdot\text{Oe)}$	3.854	3.739	3.804	3.504	3.463	4.718	3.499	3.485	3.560	3.423	3.888
$K_{\text{eff}}, \text{erg/cm}^3$	328	188	353	656	178	962	846	262	412	587	1580

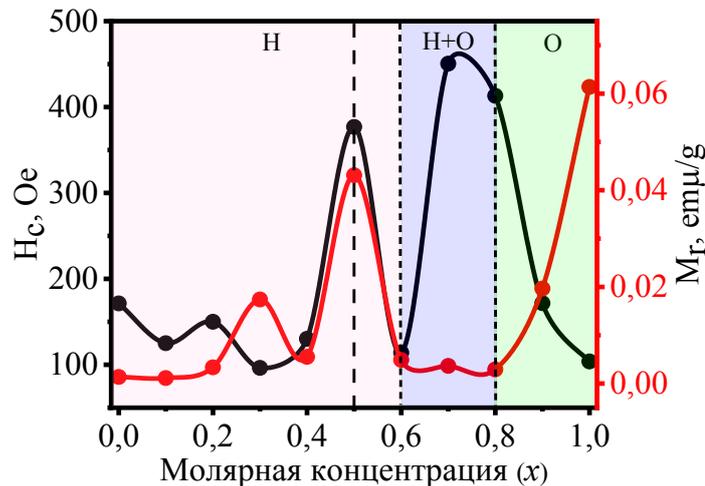


Рисунок 54 - Концентрационная зависимость H_c и M_r наноструктурированного при давлении 1 ГПа $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

5.5. Электронный парамагнитный резонанс $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Ранее было обнаружено, что g -фактор спектрального расщепления и полуширина ΔH сильно зависят от структурного состояния образца механоактивированного $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [124]. Ниже мы рассмотрим влияние размерного эффекта, вызванного механической активацией, на те же параметры спектра YbIG . Фактор g рассчитывался по известной формуле:

$$g = hv/\mu_B H \quad (21)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота поглощения и μ_B - постоянная

Больцмана. Значения g -фактора спектрального расщепления и полуширины ΔH приведены на рис. 55. Спектральные линии хорошо описываются функцией Гаусса, а полуширина ΔH была вычислена как расстояние «пик»-«пик» на рис. 55(а). Как видно из рис. 55(б), g -фактор для референтного образца отличается g -фактора свободного электрона, равного 2.00232. Уменьшение размеров частиц YbIG до размера D_{crit} , названного нами выше критическим (75 нм), сопровождается уменьшением g от его первоначального значения, в то время, когда ΔH растет. Для частиц с $D = 75$ нм мы наблюдаем рост g и ΔH .

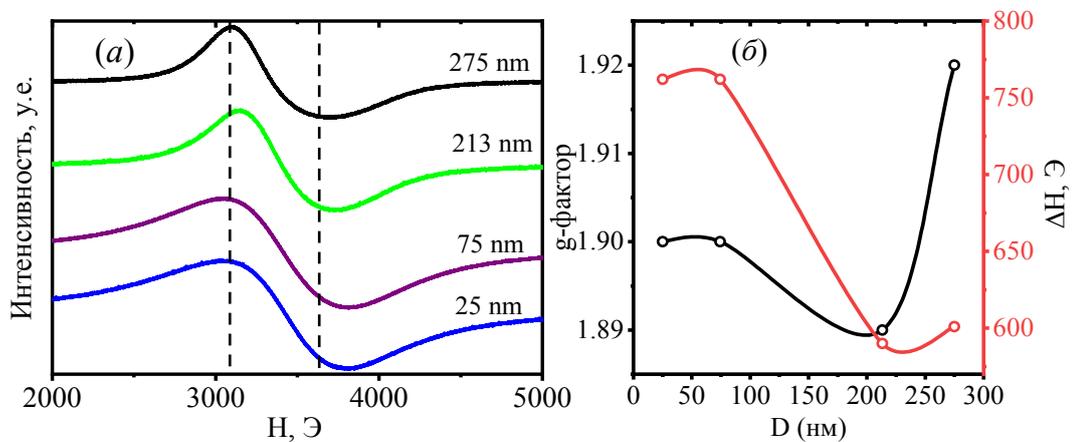


Рисунок 55 - Зависимости спектров ЭПР $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от размера D – (а), g -фактора и ΔH – (б)

Однако дальнейшее уменьшение размеров ОКР приводит к незначительному уменьшению этих величин.

Таким образом, видно, что наблюдения при исследовании магнитных свойств ЭПР также коррелируют с эффектами измерения магнитометром с вибрирующим образцом.

5.6. Спектр парамагнитного резонанса YbFeO_3

Ранее нами в [A3,A7] были представлены результаты изучения влияния механического силового воздействия на электронные парамагнитные спектры (ЭПР) $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и было обнаружено значительное влияние механического давления на параметры спектра ЭПР.

В настоящей работе не ставится целью детальное изучение всех факторов, приводящих к уширению ЭПР-спектров, поэтому будем акцентировать внимание на роли размеров кристаллитов, не забывая при этом о структурных дефектах, присутствующих в них [125].

На рисунке 56(a) приведены ЭПР - спектры, полученные после механического силового воздействия, а на рисунке 56(б) - параметры этих спектров как функции размеров кристаллитов. Фактор спектроскопического расщепления g был рассчитан из известной формулы (21). Спектральные линии хорошо описываются функциями Лоренца, а полуширина ΔH рассчитывали как расстояние «пик»—«пик» на рис. 56(a).

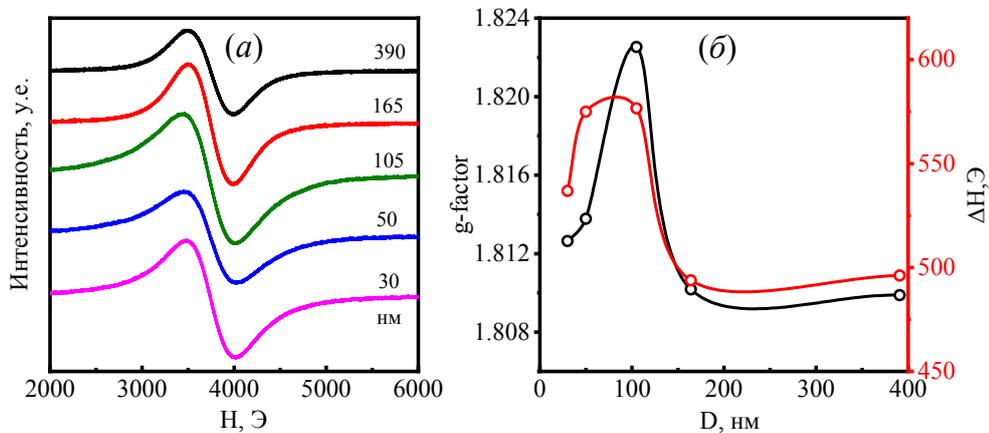


Рисунок 56 - Зависимости спектров ЭПР YbFeO_3 (a), g -фактора и ΔH (б) от размера D

Как видно из рис. 56(б), g -фактор стартового образца (равный 1,809) отличается от g -фактора свободных электронов.

Уменьшение размера D частиц до 105 нм сопровождается монотонным ростом g -фактора от исходного значения, при этом ΔH также растет. Однако дальнейшее уменьшение размера D приводит к уменьшению этих значений. Сравнение этих результатов с результатами, полученными на вибрационном магнитометре, показывает, что имеет место размерный эффект. Однако следует также иметь в виду, что структурные дефекты в ферромагнитных материалах в полях, характерных для обратимых процессов, например, движению доменных стенок, являются стопорами и вносят вклад в величину

H_c . В области полей, при которых в ферромагнетике развиваются необратимые процессы, дислокации и точечные дефекты могут существенно уменьшать M_s .

Таким образом, на основе экспериментальных результатов по изучению магнитных петель гистерезиса и электронно-парамагнитных спектров сформулировано **четвертое** научное положение, выносимое на защиту:

Для наноструктурированных редкоземельных феррит-граната иттербия $Yb_3Fe_5O_{12}$ и ортоферрита иттербия $YbFeO_3$ установлены вторые критические размеры частиц D ($D_{crit(2)}$), равные соответственно 75 нм и 54 нм, которым соответствуют максимальные значения коэрцитивного поля H_c и остаточной намагниченности M_r . Размеры частиц $D_{crit(2)}$ меньше корреляционной длины магнитного поля L и больше первого критического размера ($D_{crit(1)}$), при котором структура становится однодоменной.

5.7. Магнитодиэлектрические и магниторезистивные свойства

$\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

В основе практического применения мультиферроиков лежит возможность управления их физическими свойствами путем перекрестного воздействия на магнитное и электрическое упорядочения. Доступными методами изучения такого воздействия являются изучение (гальваномангнитных) магниторезистивных $MR(\omega)$ и магнитодиэлектрических свойств $MD(\omega)$. Причиной возникновения $MD(\omega)$ эффекта может быть как процесс переключения дипольного момента (внутренний фактор), обусловленного внешним магнитным полем, так и магниторезистивность, и эффект Максвелла – Вагнера (внешний фактор) [126].

С целью исключения влияния внешнего фактора измерения $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ проведены нами на частотах 0.5 и 1 МГц при комнатной температуре. Магнитное поле изменялось автоматически ступенями через 500 Э, фиксируя каждое значение поля в течение 20 сек и усредняя данные 30 измерений емкости и сопротивления в каждой точке магнитного поля. Одновременно вычислялись коэффициенты $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ по общеизвестным формулам:

$$MD(\omega) = \frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \quad (25)$$

$$MR(\omega) = \frac{\rho'(H) - \rho'(0)}{\rho'(0)}, \quad (26)$$

где ε' и ρ' действительные части диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления соответственно, которые измерены как в магнитном поле, так и без него. Измерения были проведены как в скрещенных ($E \perp H$), так и в параллельных полях ($E \parallel H$). На рис. 57 приведены соответствующие графики $MD_{\perp}(\omega)$, $MR_{\perp}(\omega)$, $MD_{\parallel}(\omega)$ и $MR_{\parallel}(\omega)$ для четырех составов. Как видно из рис. рис. 57(a-z), характер изменения коэффициента $MD_{\perp}(\omega)$ зависит как от состава, так и от частоты измерительного поля. На частоте 0.5 МГц $MD_{\perp}(\omega)$ отрицателен для всех составов, а для состава $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ на частоте 1.0 МГц в интервале магнитных полей примерно ± 10 кЭ он положителен. Однако вряд ли это связано с MR , так как в этом

случае зависимости MD и MR должны были быть зеркальными отражениями. Это, скорее всего, обусловлен гистерезисом. Выше 15 кЭ коэффициент $MR_{\perp}(\omega)$ на частоте 1.0 МГц положителен, а на частоте 0.5 МГц в зависимости от величины магнитного поля имеет как положительные, так и отрицательные значения.

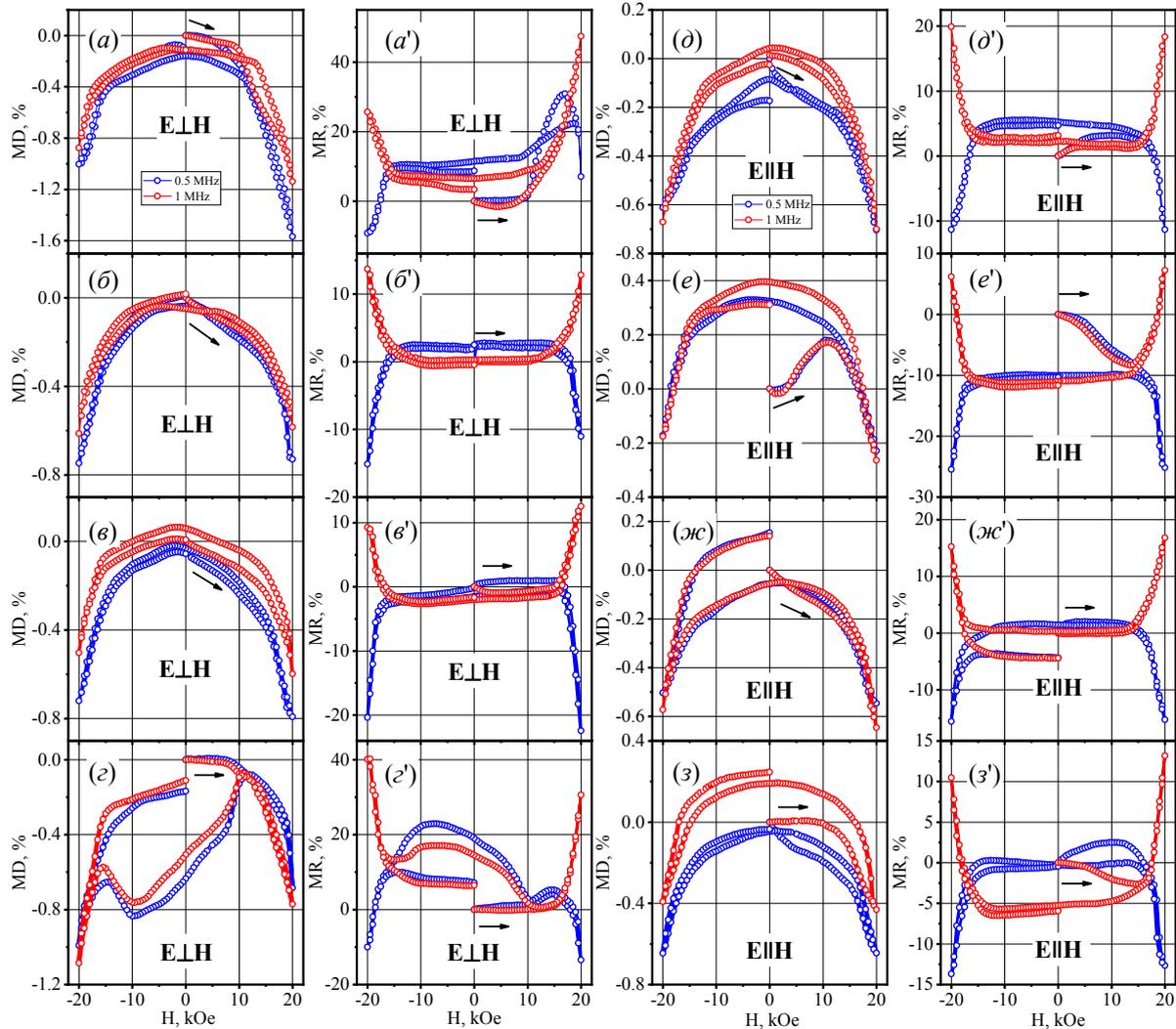


Рисунок 57 – Зависимости коэффициентов $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ от величины магнитного поля: (a), (a'), (d), (d') - $YbMnO_3$, (b), (b'), (e), (e') - $YbMn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$, (e), (e'), (ж), (ж') - $YbMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, (z), (z'), (z), (z') - $YbFeO_3$

Как видно из рис. 57(z) и рис. 57(z'), при $H = 0$ стартовые и конечные значения коэффициентов $MD_{\perp}(\omega)$ и $MR_{\perp}(\omega)$, измеренные на переменном токе, не совпадают, и петли не симметричны, хотя в остальных случаях они практически симметричны. Циклирование магнитного поля приводит к

отличной от стартовой конфигурации магнитных доменов, и характер рассеяния носителей заряда на разных конфигурациях доменов различается. Интересно поведение $MD_{\perp}(\omega)$ и $MR_{\perp}(\omega)$ в полях выше ± 15 кЭ, где наблюдается достаточно резкий рост их. Однако отклики $MD_{\perp}(\omega)$ и $MR_{\perp}(\omega)$ на магнитное поле одинаковы, за исключением $MR_{\perp}(\omega)$ на 1 МГц.

При параллельных полях E и H (см. рис.57(д-з')) поведение коэффициентов $MD_{\parallel}(\omega)$ и $MR_{\parallel}(\omega)$ незначительно отличается от коэффициентов, полученных при скрещенных полях, так как мы имеем дело с керамическими образцами.

Положительное MR можно объяснить силой Лоренца, действующей на электрон проводимости, в результате которого искривляется и удлиняется его путь. Вследствие этого растет количество столкновений электронов с фононами и топологическими дефектами кристаллической решетки, в результате чего возникает положительное MR .

Уменьшение MR можно объяснить привлечением представления о локализации электронов примесными атомами, которые могут захватить дополнительные электроны и тем самым приобрести магнитные моменты (локализованные спины s) [A4,A5]. Между s и электронами проводимости возможно обменное взаимодействие. Если s взаимодействующих электронов расположены под углом друг к другу, а такое состояние возможно, то при рассеянии возможна и переориентация s , т.е. появляется дополнительный неупругий механизм рассеяния. С ростом H количество s , ориентированных по H возрастает, и неупругий механизм рассеяния как бы частично выключается магнитным полем, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению сопротивления кристалла.

На рис. 57(д-з') приведены зависимости коэффициентов $MD_{\parallel}(\omega)$ и $MR_{\parallel}(\omega)$ при параллельной ориентации полей E и H ($E \parallel H$). Согласно классическим представлениям, в этом случае изменение сопротивления не должно было бы быть. Однако и в этом случае изменяются $MD_{\parallel}(\omega)$, и $MR_{\parallel}(\omega)$. Здесь причин могут быть несколько. Во-первых, наши образцы представляют собой

поликристаллы, состоящие из множества кристаллитов (монокристаллов) со стохастическим (случайным) распределением осей легкого намагничивания относительно полей E и H . Путь прохождения электрического тока через весь образец уже не является строго параллельным вектору напряженности магнитного поля H . Проводимость может иметь даже перколяционный характер. Во-вторых, наличие разного типа носителей заряда, что вполне возможно, приводит к изменению сопротивления с изменением H . В-третьих, причиной может также быть анизотропия изоэнергетических уровней. Все эти факторы приводят к сложному характеру изменения $MD_{\parallel}(\omega)$ и $MR_{\parallel}(\omega)$. Отклики $MD_{\parallel}(\omega)$ и $MR_{\parallel}(\omega)$ на магнитное поле аналогичны откликам $MD_{\perp}(\omega)$ и $MR_{\perp}(\omega)$, и эти коэффициенты не достигают своего насыщения при магнитном поле 20 кЭ.

На рис. 58 приведены графики зависимости $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ наноструктурированных $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ и $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, полученные при скрещенных полях, а на рис. 59 - зависимости коэффициентов $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ наноструктурированного $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ при параллельном расположении E и H .

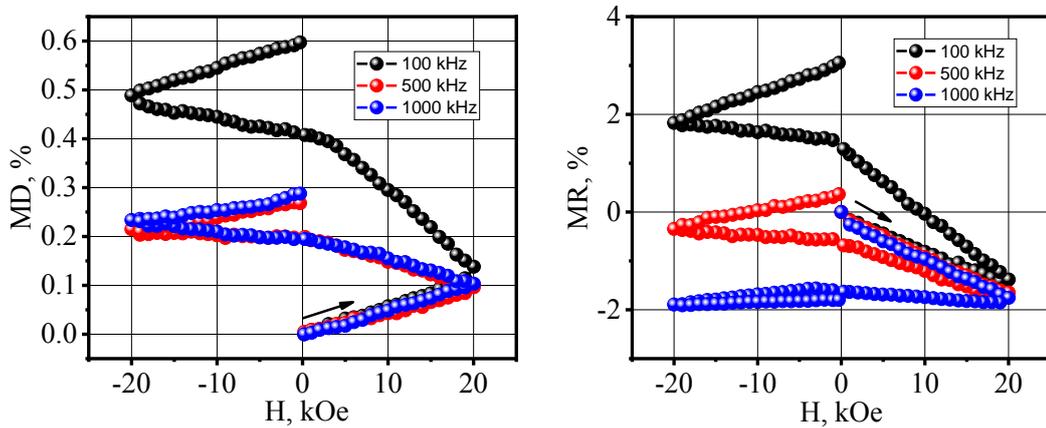


Рисунок 58 - Зависимости коэффициентов $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ наноструктурированного $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ при $E \perp H$

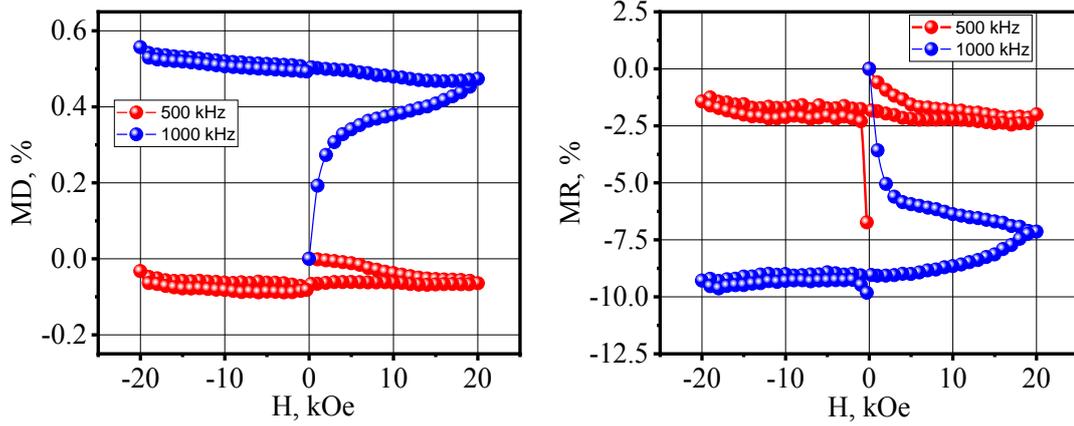


Рисунок 59 - Зависимости коэффициентов $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ наноструктурированного $YbMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ при параллельном расположении E и H .

Эти результаты получены после многократного циклирования магнитном поля $\pm H$. Для состава $YbMn_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ коэффициент $MD(\omega)$ всегда положителен, а $MR(\omega)$ принимает как положительные, так и отрицательные значения. Для $MD(\omega)$ состава $YbMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ характерны положительные и отрицательные значения, но $MR(\omega)$ имеет только отрицательные колоссальные значения.

5.8 Выводы к V главе

1. Для иттербиевого граната железа обнаружен критический размер D_{crit} , равный 75 нм, для которого соответствует максимальное значение коэрцитивного поля $H_{\text{сmax}}$ и поля анизотропии H_a .
2. Для ортоферрита YbFeO_3 определен критический размер D_{crit} , равный 50 нм.
3. Остаточная намагниченность M_r у наноструктурированного ортоферрита YbFeO_3 увеличивается примерно в два раза, по сравнению с макроскопическим образцом.
4. Для наноструктурированного $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ свойственны максимальные значения параметров H_c и M_s петель магнитного гистерезиса.
5. Уменьшение размеров $D = 75$ нм $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ сопровождается ростом ΔH и g -фактора.
6. Уменьшение размеров D YbFeO_3 до 105 нм сопровождается ростом ΔH и g -фактора.
7. На переменном токе измерены магнитодиэлектрические $MD(\omega)$ и магниторезистивные коэффициенты $MR(\omega)$ наноструктурированных $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ и $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ в скрещенных и параллельных полях E и H , и обнаружено, что форма кривых во многом зависит от количества циклов магнитного поля ($-H \leftrightarrow +H$).
8. При многократном циклировании зависимости $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ становятся зеркальными отражениями друг друга, что говорит о магниторезистивном источнике магнитодиэлектрического коэффициента $MD(\omega)$.

Заключение

1. Синтезированы порошки ортоферрита YbFeO_3 , граната $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, иттербо-манганита железа $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
2. Методом механоактивации с помощью наковален Бриджмена получены наноструктурированные составы различной степени метастабильности, из которых впоследствии спечены керамические образцы.
3. Проведены рентгеноструктурные, оптические, электрофизические исследования, магнитные и гальваномагнитные измерения соответствующих форм составов YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
4. Обнаружены критические значения размеров D_{crit} наночастиц YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, для которых характерны максимальные значения H_c и M_r .
5. Обнаружено, что у наноструктурированных методом «сверху-вниз» составов YbFeO_3 , $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ углы наклонов и вращения кислородных октаэдров и длины связей структурных частей существенно отличаются от аналогичных параметров макроскопических составов.
6. Обнаружено, что зависимости g - фактора и ΔH ЭПР-спектров YbFeO_3 и $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от размеров наночастиц аналогичны зависимостям H_c и M_r от размеров наночастиц.
7. Для гетерофазных иттербиевых составов $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ характерны температурные зависимости подгоночных параметров C_{gb} и R_{gb} схем замещения, которые не наблюдаются ни для твердых растворов, ни для «чистых» фаз. Возможно эти параметры соответствуют границам двух фаз с разной кристаллографической симметрией.
8. Показано, что для получения достоверных значений коэффициентов $MD(\omega)$ и $MR(\omega)$ наноструктурированных $\text{YbMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ и $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ необходима «формовка» доменной структуры при многократном циклировании магнитного поля в экспериментальном интервале $(-H \leftrightarrow +H)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев, И. П. Нанотехнология / И. П. Суздаев // Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. - 2006. - С. 592.
2. Бублик, В. Т. Методы исследования структуры полупроводников и металлов / В. Т. Бублик, Дубровина А. Н. // Металлургия. Металлургия, - 1978. - С. 272.
3. Chen, H. Field tuning magnetic phase transition in $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{FeO}_3$ single crystal / H. Chen, G. Zhao, W. Fan, X. Ma, X. Luo, Y. Chen, B. Kang, Z. Feng, Z. Jin, S. Cao // *Ceramics International*. - 2022. - Vol. 48, - № 6. - P. 7564–7569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.300>.
4. Inoue, T. Low-Temperature Operation of Solid Electrolyte Oxygen Sensors Using Perovskite-Type Oxide Electrodes and Cathodic Reaction Kinetics / T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi, H. Arai // *Journal of The Electrochemical Society*. The Electrochemical Society, - 1990. - Vol. 137, - № 8. - P. 2523–2527. <https://doi.org/10.1149/1.2086980>.
5. Alcock, C. Perovskite electrodes for sensors / C. Alcock, R. Doshi, Y. Shen // *Solid State Ionics*. - 1992. - Vol. 51, - № 3–4. - P. 281–289. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90210-G](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90210-G).
6. Mccarty, J. G. Perovskite catalysts for methane combustion / J. G. Mccarty, H. Wise // *Catalysis Today*. - 1990. - Vol. 8, - № 2. - P. 231–248. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87020-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87020-4).
7. Tabata, K. Elimination of pollutant gases---oxidation of CO, reduction and decomposition of NO / K. Tabata, M. Misono // *Catalysis Today*. - 1990. - Vol. 8, - № 2. - P. 249–261. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87021-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87021-T).
8. Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells / N. Q. Minh // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1993. - Vol. 76, - № 3. - P. 563–588. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>.

9. Lovering, D. G. Fuel Cell Systems / D. G. Lovering // Journal of Power Sources. New York: Plenum Press, - 1994. - Vol. 52, - № 1. - P. 155–156. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)87024-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)87024-1).
10. Yao, T. Synthesis of LaMeO₃ (Me = Cr, Mn, Fe, Co) Perovskite Oxides from Aqueous Solutions / T. Yao, A. Ariyoshi, T. Inui // Journal of the American Ceramic Society. - 2005. - Vol. 80, - № 9. - P. 2441–2444. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03141.x>.
11. Sahoo, S. Structural, electrical and magnetic characteristics of improper multiferroic: GdFeO₃ / S. Sahoo, P. K. Mahapatra, R. N. P. Choudhary, M. L. Nandagoswami, A. Kumar // Materials Research Express. - 2016. - Vol. 3, - № 6. - P. 065017. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/6/065017>.
12. Zhao, J. New view of the high-pressure behaviour of GdFeO₃ -type perovskites / J. Zhao, N. L. Ross, R. J. Angel // Acta Crystallographica Section B Structural Science. - 2004. - Vol. 60, - № 3. - P. 263–271. <https://doi.org/10.1107/S0108768104004276>.
13. Wang, Z.-Q. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R = Ho, Er, Tm and Lu) / Z.-Q. Wang, Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen, Q.-F. Chen // Solid State Communications. - 2019. - Vol. 288. - P. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.11.004>.
14. Marezio, M. The bond lengths in LaFeO₃ / M. Marezio, P. D. Dernier // Materials Research Bulletin. - 1971. - Vol. 6, - № 1. - P. 23–29. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90155-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90155-3).
15. Parida, S. C. Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets / S. C. Parida, S. K. Rakshit, Z. Singh // Journal of Solid State Chemistry. - 2008. - Vol. 181, - № 1. - P. 101–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.003>.
16. Kimel, A. V. Inertia-driven spin switching in antiferromagnets / A. V Kimel, B. A. Ivanov, R. V Pisarev, P. A. Usachev, A. Kirilyuk, T. Rasing // Nature

- Physics. - 2009. - Vol. 5, - № 10. - P. 727–731.
<https://doi.org/10.1038/nphys1369>.
17. Weber, M. C. Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) / M. C. Weber, M. Guennou, H. J. Zhao, J. Íñiguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J. A. Moreira, J. Kreisel // *Physical Review B*. American Physical Society, - 2016. - Vol. 94, - № 21. - P. 214103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214103>.
 18. Ma, X. Field tunable spin switching in perovskite YbFeO_3 single crystal / X. Ma, N. Yuan, X. Luo, Y. Chen, B. Kang, W. Ren, J. Zhang, S. Cao // *Materials Today Communications*. - 2021. - Vol. 27. - P. 102438.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102438>.
 19. Sangaletti, L. An X-ray study of the trimetallic $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ orthoferrites / L. Sangaletti, L. E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, E. Traversa // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2001. - Vol. 21, - № 6. - P. 719–726.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00267-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00267-3).
 20. Eibschütz, M., Shtrikman, S., Treves, D. Mössbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites / M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves // *Physical Review*. American Physical Society, - 1967. - Vol. 156, - № 2. - P. 562–577.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.562>.
 21. Haye, E. Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance / E. Haye, F. Capon, S. Barrat, P. Boulet, E. Andre, C. Carteret, S. Bruyere // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2016. - Vol. 657. - P. 631–638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135>.
 22. Belov, K. P. Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets / K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, R. Z. Levitin // *Soviet Physics Uspekhi*. {IOP} Publishing, - 1976. - Vol. 19, - № 7. - P. 574–596.
<https://doi.org/10.1070/PU1976v019n07ABEH005274>.
 23. Danshin, N. K. Dynamic properties of YbFeO_3 in the vicinity of an

- orientational phase transition / N. K. Danshin, S. V Zherlitsyn, S. S. Zvada, G. G. Kramarchuk, M. A. Sdvizhkov, V. D. Fil // *Sov. Phys. JETP*. - 1987. - Vol. 66. - P. 1227.
24. White, R. L. Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites / R. L. White // *Journal of Applied Physics*. - 1969. - Vol. 40, - № 3. - P. 1061–1069. <https://doi.org/10.1063/1.1657530>.
25. Nur- E-Alam, M. Properties of Ferrite Garnet (Bi, Lu, Y)₃(Fe, Ga)₅O₁₂ Thin Film Materials Prepared by RF Magnetron Sputtering / M. Nur-E-Alam, M. Vasiliev, V. Belotelov, K. Alameh // *Nanomaterials*. - 2018. - Vol. 8, - № 5. - P. 355. <https://doi.org/10.3390/nano8050355>.
26. Gorbatov, O. I. Magnetic exchange interactions in yttrium iron garnet: A fully relativistic first-principles investigation / O. I. Gorbatov, G. Johansson, A. Jakobsson, S. Mankovsky, H. Ebert, I. Di Marco, J. Minár, C. Etz // *Physical Review B. American Physical Society*, - 2021. - Vol. 104, - № 17. - P. 174401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.174401>.
27. Zhu, J. High-frequency magnetodielectric response in yttrium iron garnet at room temperature / J. Zhu, Y. Liu, L. Jia, B. Zhang, Y. Yang, D. Tang // *Journal of Applied Physics*. - 2018. - Vol. 123, - № 20. - P. 205109. <https://doi.org/10.1063/1.5024740>.
28. Huang, Y. H. The origin of enhanced magnetodielectric effect in Y_{3-x}Yb_xFe₅O₁₂ ceramics / Y. H. Huang, Z. Z. Xu, X. Q. Liu, J. Li, Y. J. Wu // *Journal of Applied Physics*. - 2018. - Vol. 124, - № 19. - P. 194101. <https://doi.org/10.1063/1.5051045>.
29. Bi, L., Hu. Magneto-optical thin films for on-chip monolithic integration of non-reciprocal photonic devices / L. Bi, J. Hu, P. Jiang, H. S. Kim, D. H. Kim, M. C. Onbasli, G. F. Dionne, C. A. Ross // *Materials*. - 2013. - Vol. 6, - № 11. - P. 5094–5117. <https://doi.org/10.3390/ma6115094>.

30. Kalashnikova, A. M. Magneto-optical study of holmium iron garnet $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / A. M. Kalashnikova, V. V. Pavlov, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, T. Rasing, R. V. Pisarev // *Low Temperature Physics*. - 2012. - Vol. 38, - № 9. - P. 863–869. <https://doi.org/10.1063/1.4752105>.
31. Nakamoto, R. Properties of rare-earth iron garnets from first principles / R. Nakamoto, B. Xu, C. Xu, H. Xu, L. Bellaiche // *Physical Review B*. American Physical Society, - 2017. - Vol. 95, - № 2. - P. 024434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024434>.
32. Gilleo, M. A. Ferromagnetic insulators: Garnets / M. A. Gilleo // *Handbook of Ferromagnetic Materials*. Elsevier, - 1980. - Vol. 2, - № C. - P. 1–53. [https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80102-6](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80102-6).
33. Musa, M. A. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAlG) nanoferrite via sol-gel synthesis / M. A. Musa, R. S. Azis, N. H. Osman, J. Hassan, T. Zangina // *Results in Physics*. - 2017. - Vol. 7. - P. 1135–1142. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.038>.
34. Geller, S. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ / S. Geller, M. A. Gilleo // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1957. - Vol. 3, - № 1–2. - P. 30–36. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90044-6).
35. Geller, S. The effect of dispersion corrections on the refinement of the yttrium-iron garnet structure / S. Geller, M. A. Gilleo // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1959. - Vol. 9, - № 3–4. - P. 235–237. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90101-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90101-5).
36. Cherepanov, V. The saga of YIG: Spectra, thermodynamics, interaction and relaxation of magnons in a complex magnet / V. Cherepanov, I. Kolokolov, V. L'vov // *Physics Reports*. - 1993. - Vol. 229, - № 3. - P. 81–144. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(93\)90107-O](https://doi.org/10.1016/0370-1573(93)90107-O).

37. Abdulvakhidov, K. The influence of the structural defects on the physical properties of $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ferrite-garnet / K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, I. Dmitrenko, Z. Li, S. Kallaev, Z. Omarov // *Results in Physics*. - 2021. - Vol. 22. - P. 103905. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.103905>.
38. Bsoul, I. Structural and magnetic properties of $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ garnets / I. Bsoul, R. Olayaan, M. Lataifeh, Q. I. Mohaidat, S. H. Mahmood // *Materials Research Express*. {IOP} Publishing, - 2019. - Vol. 6, - № 7. - P. 076114. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab198b>.
39. Hiskes, R. Properties of Rare Earth Iron Garnets Grown in BaO-Based and PbO-Based Solvents / R. Hiskes, R. A. Burmeister, H. C. Wolfe, C. D. Graham, J. J. Rhyne // *AIP Conference Proceedings*. AIP, - 2008. - Vol. 10, - № 1. - P. 304–308. <https://doi.org/10.1063/1.2946905>.
40. Husain, S. Influence of Mn substitution on morphological, thermal and optical properties of nanocrystalline GdFeO_3 orthoferrite / S. Husain, A. O. A. Keelani, W. Khan // *Nano-Structures & Nano-Objects*. - 2018. - Vol. 15. - P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.002>.
41. Vasquez, J. A. C. Structural and magnetic characterization of the new $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite material / J. A. C. Vasquez, D. A. L. Téllez, C. A. Collazos, J. R. Rojas // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2016. - Vol. 687. - P. 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012087>.
42. Samal, S. L. Enhancement of magnetic ordering temperature in iron substituted ytterbium manganate ($\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) / S. L. Samal, T. Magdaleno, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2010. - Vol. 183, - № 3. - P. 643–648. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.007>.
43. Qiang, G. Ferroelectricity and magnetoelectric coupling in h - YbMnO_3 : Spin reorientation and defect effect / G. Qiang, Y. Fang, X. Lu, S. Cao, J. Zhang // *Applied Physics Letters*. - 2016. - Vol. 108, - № 2. - P. 022906. <https://doi.org/10.1063/1.4939916>.

44. Li, X. Magnetolectric coupling and decoupling in multiferroic hexagonal YbFeO₃ thin films / X. Li, Y. Yun, X. Xu, A. S. Thind, Y. Yin, H. Liu, Q. Li, W. Wang, A. T. N'Diaye, C. Mellinger, et al. // APS March Meeting Abstracts. arXiv, - 2021. - Vol. 2021. - P. R37.011. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3830974>.
45. Downie, L. J. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites MFeO₃ (M=Y, Yb, In) / L. J. Downie, R. J. Goff, W. Kockelmann, S. D. Forder, J. E. Parker, F. D. Morrison, P. Lightfoot // Journal of Solid State Chemistry. - 2012. - Vol. 190. - P. 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.004>.
46. Tikhanova, S. M. The synthesis of novel heterojunction h-YbFeO₃/o-YbFeO₃ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light / S. M. Tikhanova, L. A. Lebedev, K. D. Martinson, M. I. Chebanenko, I. V. Buryanenko, V. G. Semenov, V. N. Nevedomskiy, V. I. Popkov // New Journal of Chemistry. - 2021. - Vol. 45, - № 3. - P. 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04895J>.
47. Uesu, Y. Multi-ferroicity of thin-film-stabilized hexagonal YbFeO₃ / Y. Uesu, H. Iida, T. Koizumi, K. Kohn, N. Ikeda, S. Mori, R. Haumont, J. M. Kiat // 2010 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF). IEEE, - 2010. - P. 1–3. <https://doi.org/10.1109/ISAF.2010.5712256>.
48. Eremina, R. M. Magnetic Resonance Investigations of h-YbMnO₃ / R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, I. V. Yatsyk, R. B. Zaripov, A. A. Sukhanov, V. A. Shustov, N. M. Lyadov, V. I. Chichkov, N. V. Andreev // Applied Magnetic Resonance. - 2016. - Vol. 47, - № 8. - P. 869–879. <https://doi.org/10.1007/s00723-016-0798-0>.
49. Lonkai, T. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites / T. Lonkai, D. G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R. W. A. Hendrikx, D. M. Többens, J. A. Mydosh // Physical Review B. - 2004. - Vol.

- 69, - № 13. - P. 134108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134108>.
50. Huang, Y.-H. Structural transformation and magnetic competition in $\text{Yb}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ / Y.-H. Huang, M. Karppinen, N. Imamura, H. Yamauchi, J. B. Goodenough // *Physical Review B*. American Physical Society, - 2007. - Vol. 76, - № 17. - P. 174405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174405>.
51. Diviš, M. Crystal field effect in YbMnO_3 / M. Diviš, J. Hölsä, M. Lastusaari, A. P. Litvinchuk, V. Nekvasil // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2008. - Vol. 451, - № 1–2. - P. 662–665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.187>.
52. Katsufuji, T. Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO_3 ($\text{R} \Rightarrow \text{Y, Lu, and Sc}$) and the effect of doping / T. Katsufuji, M. Masaki, A. Machida, M. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, et al. // *Physical Review B*. - 2002. - Vol. 66, - № 13. - P. 134434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134434>.
53. Kumagai, Y. Structural domain walls in polar hexagonal manganites / Y. Kumagai, N. A. Spaldin // *Nature Communications*. - 2013. - Vol. 4, - № 1. - P. 1540. <https://doi.org/10.1038/ncomms2545>.
54. Liu, Y. Study on magnetism enhancement of Fe doped YbMnO_3 crystals / Y. Liu, Y. F. Kong, J. J. Xu, S. W. Cheong // *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*. Chinese Ceramic Society, - 2015. - Vol. 44, - № 8. - P. 2024–2027.
55. Duttine, M. Modulated magnetic structure in ^{57}Fe doped orthorhombic YbMnO_3 : A Mössbauer study / M. Duttine, A. Wattiaux, F. Balima, C. Decorse, H. Moutaabbid, D. H. Ryan, P. Bonville // *AIP Advances*. - 2019. - Vol. 9, - № 3. - P. 35008. <https://doi.org/10.1063/1.5077005>.
56. Wood, V. E. Magnetic properties of heavy-rare-earth orthomanganites / V. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collings, K. C. Brog // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1973. - Vol. 34, - № 5. - P. 859–868.

- [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80088-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80088-5).
57. Stewart, G. A. A Mössbauer investigation of orthorhombic phase YbMnO_3 / G. A. Stewart, H. A. Salama, C. J. Voyer, D. H. Ryan, D. Scott, H. S. O'Neill // *Hyperfine Interactions*. - 2015. - Vol. 230, - № 1–3. - P. 195–203. <https://doi.org/10.1007/s10751-014-1092-x>.
 58. Cao, S. Electronic structure and direct observation of ferrimagnetism in multiferroic hexagonal YbFeO_3 / S. Cao, K. Sinha, X. Zhang, X. Zhang, X. Wang, Y. Yin, A. T. N'Diaye, J. Wang, D. J. Keavney, T. R. Paudel, et al. // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, - 2017. - Vol. 95, - № 22. - P. 224428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224428>.
 59. Jeong, Y. K. Structurally Tailored Hexagonal Ferroelectricity and Multiferroism in Epitaxial YbFeO_3 Thin-Film Heterostructures / Y. K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, S.-W. Song, H. M. Jang, H. Choi, J. F. Scott // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012. - Vol. 134, - № 3. - P. 1450–1453. <https://doi.org/10.1021/ja210341b>.
 60. Tang, Y. S. Magnetic structure and multiferroicity of Sc-substituted hexagonal YbFeO_3 / Y. S. Tang, S. M. Wang, L. Lin, V. Ovidiu Garlea, T. Zou, S. H. Zheng, H.-M. Zhang, J. T. Zhou, Z. L. Luo, Z. B. Yan, et al. // *Physical Review B*. - 2021. - Vol. 103, - № 17. - P. 174102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.174102>.
 61. Iida, H. Ferroelectricity and Ferrimagnetism of Hexagonal YbFeO_3 Thin Films / H. Iida, T. Koizumi, Y. Uesu, K. Kohn, N. Ikeda, S. Mori, R. Haumont, P.-E. Janolin, J.-M. Kiat, M. Fukunaga, et al. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 2012. - Vol. 81, - № 2. - P. 024719. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.024719>.
 62. Nagaraja, B. S. Effect of Rare Earth Ionic Radii on Structural, Electric, Magnetic and Thermoelectric Properties of ReMnO_3 (Re = Dy, Gd, Eu and Sm) Manganites / B. S. Nagaraja, A. Rao, P. Poornesh, G. S. Okram // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. - 2018. - Vol. 31, - № 7.

- P. 2271–2281. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4505-7>.
63. Yakel, H. L. On the structures of some compounds of the perovskite type / H. L. Yakel // *Acta Crystallographica*. - 1955. - Vol. 8, - № 7. - P. 394–398. <https://doi.org/10.1107/S0365110X55001291>.
64. Abrahams, S. C. Ferroelectricity and structure in the YMnO₃ family / S. C. Abrahams // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. - 2001. - Vol. 57, - № 4. - P. 485–490. <https://doi.org/10.1107/S0108768101009399>.
65. Salama, H. A. A Mössbauer spectroscopy investigation of h-YbMnO₃ / H. A. Salama, G. A. Stewart, D. H. Ryan, M. Elouneq-Jamroz, A. V. J. Edge // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2008. - Vol. 20, - № 25. - P. 255213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/25/255213>.
66. Sirota, M. A. Mechanical activation and electrophysical properties of Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ / M. A. Sirota, K. G. Abdulvakhidov // *Journal of Surface Investigation*. - 2017. - Vol. 11, - № 3. - P. 677–679. <https://doi.org/10.1134/S1027451017030363>.
67. Alikhanov, N. M. R. Size-dependent structural parameters, optical, and magnetic properties of facile synthesized pure-phase BiFeO₃ / N. M. R. Alikhanov, M. K. Rabadanov, F. F. Orudzhev, S. K. Gadzhimagomedov, R. M. Emirov, S. A. Sadykov, S. N. Kallaev, S. M. Ramazanov, K. G. Abdulvakhidov, D. Sobola // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. - 2021. - Vol. 32, - № 10. - P. 13323–13335. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05911-9>.
68. Sirota, M. A. Mechanical activation and physical properties of Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃ / M. A. Sirota, K. G. Abdulvakhidov, A. P. Budnyk, A. V. Soldatov, A. L. Bugaev, T. A. Lastovina, Y. V. Kabirov, M. I. Mazuritskiy, P. S. Plyaka, S. N. Kallaev, et al. // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis, - 2018. - Vol. 526, - № 1. - P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1456130>.
69. Abdulvakhidov, K. G. The role of defects in the physical properties of

- mechanically activated PbTiO_3 ferroelectrics / K. G. Abdulvakhidov, M. A. Sirota, A. P. Budnyk, T. A. Lastovina, B. K. Abdulvakhidov, S. A. Sadykov, P. S. Plyaka, A. V. Soldatov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. {IOP} Publishing, - 2019. - Vol. 31, - № 13. - P. 135402. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aafebe>.
70. Sirota, M. Modulation of the Physical Properties of Lead Zirconate by the Stress- Induced Structural Defects / M. Sirota, K. Abdulvakhidov, T. Lastovina, A. Pnevskaya, E. Ubushaeva, P. Plyaka, A. Nazarenko, M. Vitchenko, I. Mardasova, A. Budnyk // *physica status solidi (a)*. - 2021. - Vol. 218, - № 15. - P. 2000782. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000782>.
71. Ubushaeva, E. N. Effect of mechanical activation on physical properties of relaxor ferroelectric $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ ceramics / E. N. Ubushaeva, E. V. Likhushina, K. G. Abdulvakhidov, M. A. Vitchenko, B. K. Abdulvakhidov, V. B. Shirokov, N. V. Lyanguzov, Y. I. Yuzyuk, E. M. Kaidashev, I. V. Mardasova // *Technical Physics Letters*. - 2011. - Vol. 37, - № 10. - P. 952–955. <https://doi.org/10.1134/S1063785011100282>.
72. Ubushaeva, E. N. Nanostructured multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ and its physical properties / E. N. Ubushaeva, K. G. Abdulvakhidov, I. V. Mardasova, B. K. Abdulvakhidov, M. A. Vitchenko, A. A. Amirov, A. B. Batdalov, A. G. Gamzatov // *Technical Physics*. - 2010. - Vol. 55, - № 11. - P. 1596–1599. <https://doi.org/10.1134/S1063784210110083>.
73. Kim, H. Outstanding mechanical properties of ultrafine-grained Al7075 alloys by high-pressure torsion / H. Kim, H. Ha, J. Lee, S. Son, H. S. Kim, H. Sung, J. B. Seol, J. G. Kim // *Materials Science and Engineering A*. - 2021. - Vol. 810. - P. 141020. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141020>.
74. Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids / V. V. Boldyrev // *Solid State Ionics*. - 1993. - Vol. 63–65, - № C. - P. 537–543. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90157-X).
75. Kraus, W. POWDER CELL – a program for the representation and

- manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *Journal of Applied Crystallography*. - 1996. - Vol. 29, - № 3. - P. 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
76. Rooksby, H. P. Handbook of X-ray analysis of polycrystalline materials by L. I. Mirkin / H. P. Rooksby // *Acta Crystallographica*. - 1965. - Vol. 19, - № 3. - P. 489–490. <https://doi.org/10.1107/s0365110x65003766>.
77. Vasil'ev, D. M. Certain X-Ray diffraction methods of investigating cold worked metals / D. M. Vasil'ev, B. I. Smirnov // *Soviet Physics Uspekhi*. {IOP} Publishing, - 1961. - Vol. 4, - № 2. - P. 226–259. <https://doi.org/10.1070/PU1961v004n02ABEH003333>.
78. Abdulvakhidov, K. G. The influence of mechanical activation on the dielectric and dynamic properties and structural parameters of the solid solution of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ / K. G. Abdulvakhidov, M. A. Sirota, A. P. Budnyk, T. A. Lastovina, A. V Soldatov, S. N. Kallayev, Z. M. Omarov, S. A. Sadykov, B. K. Abdulvakhidov, M. A. Vitchenko, et al. // *Materials Research Express*. {IOP} Publishing, - 2018. - Vol. 5, - № 11. - P. 115029. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaded3>.
79. Moskvina, A. S. The nature of birefringence in and elasto-optical properties of orthoferrites / A. S. Moskvina, D. G. Latypov, V. G. Gudkov // *Physics of the Solid State*. Mezhdunarodnaya Kniga, - 1988. - Vol. 30, - № 2. - P. 413–419.
80. Uvarov, N. F. Size effects in chemistry of heterogeneous systems / N. F. Uvarov, V. V Boldyrev // *Russian Chemical Reviews*. Turpion Ltd, - 2001. - Vol. 70, - № 4. - P. 265–284. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n04ABEH000638>.
81. Valiev, R. Z. Nanostructured materials from severe plastic deformation / R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov // *Nanostructured Materials*. - 1999. - Vol. 12, - № 1–4. - P. 35–40. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00061-6).

82. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. - 2011. - Vol. 44, - № 6. - P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
83. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis / J. Rodriguez-Carvajal // *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*. - 1990. - Vol. 127.
84. Murrieta, A. C. Microstructure of polycrystalline solids: A brief review from methods in X-ray line profile analysis / A. C. Murrieta, F. F. Contreras-Torres // *Materials Today: Proceedings*. - 2022. - Vol. 48. - P. 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.978>.
85. Dmitrenko, I. Influence of structural defects on the physical properties of BiFeO_3 / I. Dmitrenko, K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, A. Kravtsova, Z. Li, M. Sirota, P. Plyaka, B. Abdulvakhidov // *Applied Physics A*. - 2022. - Vol. 128, - № 12. - P. 1128. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06271-9>.
86. Abdulvakhidov, K. Physical properties and structure of mechanically activated solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ / K. Abdulvakhidov, I. Dmitrenko, A. Soldatov, Z. Li, M. Sirota // *Applied Physics A*. - 2022. - Vol. 128, - № 1. - P. 88. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05226-w>.
87. Iliev, M. N. Raman phonons and Raman Jahn-Teller bands in perovskite-like manganites / M. N. Iliev, M. V. Abrashev // *Journal of Raman Spectroscopy*. - 2001. - Vol. 32, - № 10. - P. 805–811. <https://doi.org/10.1002/jrs.770>.
88. Abrashev, M. Raman spectroscopy of the charge- and orbital-ordered state in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / M. Abrashev, J. Bäckström, L. Börjesson, M. Pissas, N. Kolev, M. Iliev // *Physical Review B*. - 2001. - Vol. 64, - № 14. - P. 144429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144429>.
89. Coondoo, I. Structural, dielectric and impedance spectroscopy studies in $(\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10})\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ [R=La, Nd] ceramics / I. Coondoo, N. Panwar, M.

- N. A. Rafiq, V. S. Puli, M. N. A. Rafiq, R. S. Katiyar // *Ceramics International*. - 2014. - Vol. 40, - № 7. - P. 9895–9902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.084>.
90. Iida, H. Physical properties of new multiferroic hexagonal YbFeO_3 thin film / H. Iida, T. Koizumi, Y. Uesu // *Phase Transitions*. - 2011. - Vol. 84, - № 9–10. - P. 747–752. <https://doi.org/10.1080/01411594.2011.558262>.
91. Su, J. The effect of Fe^{2+} ions on dielectric and magnetic properties of $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics / J. Su, X. Lu, J. Zhang, H. Sun, C. Zhang, Z. Jiang, C. Ju, Z. Wang, F. Huang, J. Zhu // *Journal of Applied Physics*. - 2012. - Vol. 111, - № 1. - P. 14112. <https://doi.org/10.1063/1.3676450>.
92. Liu, H. Size-dependent optical and thermochromic properties of $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / H. Liu, L. Yuan, H. Qi, Y. Du, S. Wang, C. Hou // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, - 2017. - Vol. 7, - № 60. - P. 37765–37770. <https://doi.org/10.1039/c7ra05803a>.
93. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *physica status solidi (b)*. - 1966. - Vol. 15, - № 2. - P. 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
94. Wooten, F. Absorption and Dispersion / F. Wooten // *Optical Properties of Solids* / ed. Wooten F. Elsevier, - 1972. - P. 42–84. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-763450-0.50008-8>.
95. Davis, E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // *Philosophical Magazine*. - 1970. - Vol. 22, - № 179. - P. 0903–0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
96. Abdulvakhidov, K. Synthesis and physical properties of the ferroelectromagnetic composites $(1 - x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ / K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, B. Abdulvakhidov, S. Sadykov, I. Dmitrenko,

- Z. Li, A. Nazarenko, M. Sirota, M. Vitchenko // *Applied Physics A*. - 2021. - Vol. 127, - № 6. - P. 426. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04567-w>.
97. Kortüm, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy / G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog // *Angewandte Chemie International Edition in English*. John Wiley & Sons, Ltd, - 1963. - Vol. 2, - № 7. - P. 333–341. <https://doi.org/10.1002/anie.196303331>.
98. Bonch-Bruevich, V. L. Interband optical transitions in disordered semiconductors / V. L. Bonch-Bruevich // *physica status solidi (b)*. - 1970. - Vol. 42, - № 1. - P. 35–42. <https://doi.org/10.1002/pssb.19700420103>.
99. Maradudin, A. A. Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals—1 / A. A. Maradudin // *Academic Press* / ed. Seitz F., Turnbull D. Academic Press, - 1966. - Vol. 18, - № C. - P. 273–420. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60350-1](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60350-1).
100. Sadeghi, S. Electrosynthesis of highly pure perovskite type YbMnO_3 nanoparticles and its nanocomposite with conjugated polymer: Surface, density of state and electrochemical investigation / S. Sadeghi, H. M. Shiri, A. Ehsani, M. Oftadeh // *Surfaces and Interfaces*. - 2021. - Vol. 24. - P. 101130. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101130>.
101. Polat, O. Co doped YbFeO_3 : exploring the electrical properties via tuning the doping level / O. Polat, M. Coskun, F. M. Coskun, J. Zlamal, B. Z. Kurt, Z. Durmus, M. Caglar, A. Turut // *Ionics*. - 2019. - Vol. 25, - № 8. - P. 4013–4029. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02934-5>.
102. Polat, O. Electrical characterization of Ir doped rare-earth orthoferrite YbFeO_3 / O. Polat, M. Coskun, F. M. Coskun, B. Zengin Kurt, Z. Durmus, Y. Caglar, M. Caglar, A. Turut // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2019. - Vol. 787. - P. 1212–1224. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.141>.
103. Guillot, M. Magnetic properties of Sc-substituted ytterbium iron garnet under

- high dc field (33 Tesla) / M. Guillot, J. Ostorero, G. Armstrong, F. Zhang, Y. Xu // *Journal of Applied Physics*. - 2005. - Vol. 97, - № 10. - P. 10F106. <https://doi.org/10.1063/1.1856753>.
104. Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer // *Acta Materialia*. - 2013. - Vol. 61, - № 3. - P. 718–734. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>.
105. Harris, R. New Model for Amorphous Magnetism / R. Harris, M. Plischke, M. J. Zuckermann // *Physical Review Letters*. American Physical Society, - 1973. - Vol. 31, - № 3. - P. 160–162. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.160>.
106. Alben, R. Random anisotropy in amorphous ferromagnets / R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi // *Journal of Applied Physics*. - 1978. - Vol. 49, - № 3. - P. 1653–1658. <https://doi.org/10.1063/1.324881>.
107. Chudnovsky, E. M. Ordering in ferromagnets with random anisotropy / E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow, R. A. Serota // *Physical Review B*. American Physical Society, - 1986. - Vol. 33, - № 1. - P. 251–261. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.251>.
108. Ignatchenko, V. A. Spin waves in a randomly inhomogeneous anisotropic medium / V. A. Ignatchenko, R. S. Iskhakov // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. - 1977. - Vol. 45. - P. 526.
109. Iskhakov, R. S. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets / R. S. Iskhakov, S. V Komogortsev // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2011. - Vol. 112, - № 7. - P. 666–681. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11070064>.
110. Frolov, G. I. Magnetic properties of nanoparticles of 3d metals / G. I. Frolov, O. I. Bachina, M. M. Zav'yalova, S. I. Ravochkin, M. M. Zav'yalova, S. I. Ravochkin // *Technical Physics*. - 2008. - Vol. 53, - № 8. - P. 1059–1064. <https://doi.org/10.1134/S1063784208080136>.

111. Herzer, G. Nanocrystalline soft magnetic materials / G. Herzer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1992. - Vol. 112, - № 1–3. - P. 258–262. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91168-S](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91168-S).
112. Herzer, G. Soft magnetic nanocrystalline materials / G. Herzer // *Scripta Metallurgica et Materialia*. - 1995. - Vol. 33, - № 10–11. - P. 1741–1756. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00397-E](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00397-E).
113. Komogortsev, S. V. Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes / S. ~V. Komogortsev, R. ~S. Iskhakov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2017. - Vol. 440. - P. 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.145>.
114. Ignatchenko, V. A. Law of approach of the magnetization to saturation in a'morphous ferromagnets / V. A. Ignatchenko, R. S. Iskhakov, G. V. Popov // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. - 1982. - Vol. 55, - № 5. - P. 878.
115. Vonsovskii, S. V. Ferromagnetizm (Ferromagnetism) / S. V Vonsovskii, Y. S. Shur // Moscow-Leningrad: OGIZ-Gostekhizdat. - 1948.
116. Devi, E. C. Law of Approach to Saturation in Mn–Zn Ferrite Nanoparticles / E. C. Devi, I. Soibam // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. - 2019. - Vol. 32, - № 5. - P. 1293–1298. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4823-4>.
117. Zhang, H. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy / H. Zhang, D. Zeng, Z. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2010. - Vol. 322, - № 16. - P. 2375–2380. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.040>.
118. Cullity, B. D. Introduction to Magnetic Materials / B. D. Cullity, C. D. Graham. Wiley, - 2011.
119. Holstein, T. Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a

- Ferromagnet / T. Holstein, H. Primakoff // *Physical Review*. American Physical Society, - 1940. - Vol. 58, - № 12. - P. 1098–1113. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.1098>.
120. Bozorth, R. M. *Ferromagnetism* / R. M. Bozorth. - 1993.
121. Herzer, G. Chapter 3 Nanocrystalline soft magnetic alloys / G. Herzer. Elsevier, - 1997. - Vol. 10. - P. 415–462. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(97\)10007-5](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(97)10007-5).
122. Iskhakov, R. S. Study of magnetic correlations in nanostructured ferromagnets by correlation magnetometry / R. S. Iskhakov, V. A. Ignatchenko, S. V. Komogortsev, A. D. Balaev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. - 2003. - Vol. 78, - № 10. - P. 646–650. <https://doi.org/10.1134/1.1644310>.
123. Chikazumi, S. *Physics of ferromagnetism* / S. Chikazumi, C. D. Graham. Oxford university press, - 1997. - № 94.
124. Abdulvakhidov, K. G. Phase transitions, magnetic and dielectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / K. G. Abdulvakhidov, E. N. Ubushaeva, I. V. Mardasova, M. A. Vitchenko, B. K. Abdulvakhidov, V. G. Zaletov, A. A. Amirov, I. K. Kamilov, A. S. Manukyan, P. S. Plyaka, et al. // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis, - 2016. - Vol. 494, - № 1. - P. 182–191. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1142749>.
125. Low, W. Paramagnetic Resonance in Solids / W. Low, F. Seitz, D. Turnbull, M. Sachs // *Physics Today*. - 1960. - Vol. 13, - № 9. - P. 48–50. <https://doi.org/10.1063/1.3057120>.
126. Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling / G. Catalan // *Applied Physics Letters*. - 2006. - Vol. 88, - № 10. - P. 102902. <https://doi.org/10.1063/1.2177543>.

Список публикаций автора

- A1. Li, Zhengyou.** Nanostructured $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and its physical properties / Li. Zhengyou, K. Abdulvakhidov, S. Soldatov, A. Soldatov, S. Otajonov, M. Axmedov, A. Nazarenko, P. Plyaka, B. Abdulvakhidov, V. J. Angadi, et al. // **Journal of Materials Science: Materials in Electronics.** - 2023. - Vol. 34, - № 15. - P. 1208. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10657-7>.
- A2.** Abdulvakhidov, K. Structure phase state and physical properties of $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compositions / K. Abdulvakhidov, **Zhengyou. Li**, B. Abdulvakhidov, A. Soldatov, S. Otajonov, R. Ergashev, D. Yuldashaliyev, B. Karimov, A. Nazarenko, P. Plyaka, et al. // **Applied Physics A.** - 2023. - Vol. 129, - № 3. - P. 185. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06469-5>.
- A3. Li, Zhengyou.** Influence of structural defects and crystallite size on physical properties of $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / Li. Zhengyou, K. Abdulvakhidov, A. Nazarenko, A. Soldatov, P. Plyaka, Y. Rusalev, A. Manukyan, I. Dmitrenko, M. Sirota // **Applied Physics A.** - 2022. - Vol. 128, - № 4. - P. 343. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05469-1>.
- A4. Li, Zhengyou.** Influence of mechanical activation on crystal structure and physical properties of YbFeO_3 / Li Zhengyou, K. Abdulvakhidov, B. Abdulvakhidov, A. Soldatov, A. Nazarenko, P. Plyaka, A. Manukyan, V. J. Angadi, S. Shapovalova, M. Sirota, et al. // **Applied Physics A.** - 2022. - Vol. 128, - № 12. - P. 1075. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06235-z>.
- A5. Li, Zhengyou.** Influence of structural defects and crystallite size on physical properties of YbFeO_3 / Li. Zhengyou, K. G. Abdulvakhidov, P. S. Plyaka, M. A. Sirota, M. A. Vitchenko, I. V. Mardasova, E. N. Ubushaeva // 10th anniversary international conference on “Physics and mechanics of new materials and their applications” (PNENMA 2021-2022). Divnomorsk, Krasnodar region, Russia, - P.185. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49332419>.
- A6. Li, Zhengyou.** The influence of the lattice defects on the magnetic and dielectric behavior in $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / Li. Zhengyou, K. G. Abdulvakhidov, A.V.

Soldatov, D. Ivan, M. A. Sirota, I. V. Mardasova, M. A. Vitchenko, E. N. Ubushaeva, E. Vinokurova // 10th anniversary international conference on “Physics and mechanics of new materials and their applications” (PNENMA 2021-2022) Divnomorsk, Krasnodar region, Russia, -P.183.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49332417&pff=1>.

A7. Li, Zhengyou. The influence of the lattice defects on the physical properties of $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ iron garnet / Li. Zhengyou, K. G. Abdulvakhidov, A.V. Soldatov, D. Ivan, M. A. Sirota, I. V. Mardasova, M. A. Vitchenko, E. N. Ubushaeva, E. Vinokurova // 10th anniversary international conference on “Physics and mechanics of new materials and their applications” (PNENMA 2021-2022), Divnomorsk, Krasnodar region, Russia, -P.184.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49332418&pff=1>.

A8. Li, Zhengyou. Structure and physical properties of $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compositions / Li. Zhengyou, K. G. Abdulvakhidov, I. V. Mardasova // Physics of ferroelastics. Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, -P.57-58.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49755915>.

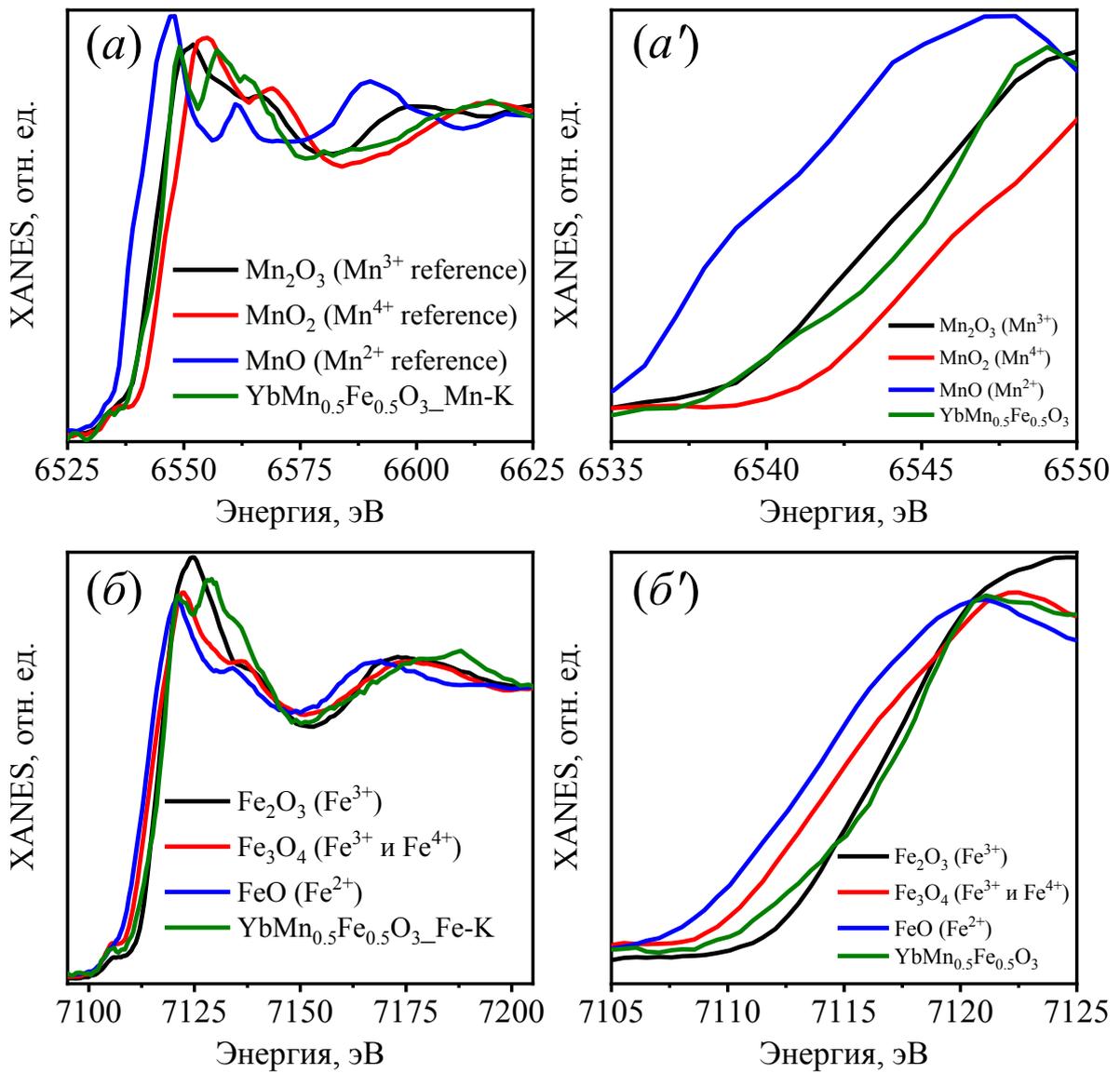
Приложение 1. XANES -анализ состава $\text{YbMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 

Рис.П1.- Кривые поглощения Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO (a,a'), кривые поглощения Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO (б,б').