

Pr 掺杂 DyFeO₃ 体系的自旋重取向相变、晶格畸变与 Raman 光谱研究*

刘明¹⁾ 曹世勋^{1)†} 袁淑娟¹⁾ 康保娟¹⁾ 鲁波²⁾ 张金仓¹⁾

1) (上海大学理学院物理系, 上海 200444)

2) (上海大学微结构实验室, 上海 200444)

(2013年2月5日收到; 2013年3月30日收到修改稿)

利用固相反应法制备了 Dy_{1-x}Pr_xFeO₃ 系列化合物. X 射线粉末衍射晶体结构分析表明, 随着 Pr 掺杂量 x 的增加, 样品晶胞体积逐渐增大, 晶格畸变减弱. Raman 光谱测量表明稀土离子有效质量 [$m_{\text{eff}} = xm_{\text{Pr}} + (1-x)m_{\text{Dy}}$] 与晶格结构的变化共同导致该体系 Raman 光谱的变化. 随 Pr 掺杂量的增加, 波数小于 200 cm⁻¹ 的振动模式基本保持不变, 而波数大于 200 cm⁻¹ 的振动模式 (除 420 cm⁻¹ 处的 B_{3u} 模式外) 向低频移动. 磁测量结果表明, 由 Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用导致的宏观磁性随 Pr 掺杂量增加逐渐减弱. 稀土离子与铁离子磁晶格的耦合作用以及晶格结构畸变的变化共同导致该体系自旋重取向相变温度在一定的掺杂量 ($x = 0.3$) 前后先升高后降低.

关键词: 稀土铁氧体, 自旋重取向, 晶体结构, Raman 光谱

PACS: 76.30.Kg, 75.50.Gg, 75.25.-j, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.62.147601

1 引言

稀土铁氧化物 RFeO₃ 以其一系列新奇的物理特性, 如自旋重取向相变、磁光效应^[1,2]、多铁性^[3,4], 已经成为凝聚态物理、超快自旋动力学及材料科学的热点研究领域之一. 不同稀土元素铁氧化物丰富的磁、电、光物性与多铁性引起了物理学家和材料学家的极大兴趣^[4-6], 例如 NdFeO₃ 中的二级磁相变与 DyFeO₃ 中的一级磁相变自旋重取向^[7], GdFeO₃ 中的自发铁电相变^[8] 与 DyFeO₃ 中磁场诱导的铁电相变, 这些均表明它们复杂的磁性相变、新型多铁性物理机制与不同稀土离子和过渡金属离子间相互作用有着密切的联系. 最近, Tokunaga 等^[9] 通过在 DyFeO₃ 中掺入 Gd 与 Tb 离子, 使得 Dy_{0.75}Gd_{0.25}FeO₃ 与 Dy_{0.70}Tb_{0.30}FeO₃ 的自旋重取向温度相对于 DyFeO₃ 降低到稀土离子反铁磁有序温度之下, 并且在掺杂后的样品中实现了通

过外加电场调控磁性和电性的巨大突破. 因此, 不同稀土离子之间的相互作用在磁性以及多铁性的物理机制中占有非常重要的作用. DyFeO₃ 是典型的钙钛矿型结构 (空间群为 *Pbnm*), 其中每个 Fe³⁺ 离子和六个相邻的 O²⁻ 离子组成铁氧八面体, Dy³⁺ 离子则位于这些铁氧八面体之间的空隙里. 我们在 DyFeO₃ 中 Dy 位掺入 Pr 离子替代部分 Dy³⁺, 由于 Pr³⁺ 离子半径远大于 Dy³⁺ 离子, Pr³⁺ 的掺入将改变材料中 Dy³⁺ 离子磁晶格的 Dy-Dy 分布和自旋耦合, 从而影响 Dy-Fe 之间的反铁磁相互作用. 通过考察样品的晶体结构、电子结构和磁结构的变化, 实现对 Pr 掺杂 Dy_{1-x}Pr_xFeO₃ 体系磁特性的调控. 本文通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、Raman 光谱以及样品磁性测量和分析, 考察 Pr 掺杂导致稀土离子有效质量 [$m_{\text{eff}} = xm_{\text{Pr}} + (1-x)m_{\text{Dy}}$] 与晶胞尺寸变化对体系自旋重取向相变温度的影响, 并对其微观机理进行分析.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50932003, 11274221, 11074163) 和上海市教育委员会科技创新基金重点项目 (批准号 12YZ018, 12ZZ097) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sxcao@shu.edu.cn

2 实验

$\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 系列多晶样品采用传统的固相反应法制备. 将纯度为 99.9% 的 Dy_2O_3 , Pr_6O_{11} 和纯度为 99.99% 的 Fe_2O_3 按照名义组分精确配比, 混合粉末置于玛瑙研钵中充分研磨, 第一次预烧在 1200°C 保温 12 h, 之后重新于玛瑙研钵中充分研磨. 将充分研磨的粉末在 12 MPa 的压强下压制成直径 13 mm 厚度约为 3 mm 的圆片, 在 1400°C 进行第二次预烧保温 24 h, 接着再次进行研磨、压片, 最后在 1400°C 烧结 24 h, 即得到所需的多晶样品. 所有的烧结过程均在空气气氛中进行, 保温烧结后随炉自然降至室温.

样品晶体结构利用 D/MAX-2550 型粉末衍射仪 (Rigaku, $\text{Cu-K}\alpha$) 进行分析. Raman 光谱测量采用英国雷尼绍公司生产的 INVIA 型共焦显微 Raman 光谱仪. 磁性测量采用美国 Quantum 公司生产的物性测量系统 (PPMS, 磁场最大为 7.2×10^6 A/m, 温度范围为 1.9—400 K) 的振动样品磁强计 (VSM 附件).

3 结果与讨论

钙钛矿结构稀土铁氧化物 DyFeO_3 在奈尔温度 645 K (T_N^{Fe}) 以下时, Fe^{3+} 离子磁晶格在 a 方向呈 G 型反铁磁结构, 同时, 由于 Dzyaloshinsky-Moriya (D-M) 相互作用在 b 方向和 c 方向分别构成 A 型反铁磁和由于 a 方向呈 G 型反铁磁的倾角导致的 F 型弱铁磁 (WFM), 即 DyFeO_3 体系在室温时的磁结构为 $\{\text{G}_x\text{A}_y\text{F}_z\}$ [10,11]. 当温度降低到 37 K 附近时, Fe^{3+} 离子的 G 型反铁磁有序排列由 a 方向转至 b 方向, 体系的磁结构变为 $\{\text{A}_x\text{G}_y\text{C}_z\}$, Fe^{3+} 离子磁晶格在 37 K 附近的这种变化称为自旋重取向相变, 发生磁相变的温度称为自旋重取向相变温度 (T_{SR}). 研究表明 [12], 对于大多数 RFeO_3 体系, 比如 NdFeO_3 , HoFeO_3 , ErFeO_3 等其他稀土铁氧化物, 其 Fe^{3+} 离子的自旋重取向一般是由 $\{\text{G}_x\text{A}_y\text{F}_z\}$ 到 $\{\text{F}_x\text{C}_y\text{G}_z\}$, 这是 F 型铁磁有序排列的重取向, 属二级磁相变. 但是, DyFeO_3 体系比较特殊, 从高温向低温发生自旋重取向相变时, 其弱铁磁相消失, 属一级磁相变.

图 1(a) 给出了在外场 $H = 4.0 \times 10^4$ A/m 下不同配比样品的磁化强度随温度的变化曲线 (M - T 曲线). 从图 1(a) 可以看到, 当 DyFeO_3 中掺入 Pr 元

素后, 样品的自旋重取向温度 (T_{SR}) 受到明显的调制. 在 Pr 掺杂量 $x < 0.3$ 时, 体系的自旋重取向相变温度得到了显著的提高并随掺杂量的增加而增加, 在 $x = 0.3$ 时达到最大 $T_{\text{SR}} = 76\text{ K}$, 几乎到达 DyFeO_3 自旋重取向相变温度 (39 K) 的两倍. 这一点与 DyFeO_3 体系中掺入 Gd 和 Tb 离子使得样品自旋重取向温度降低到 3 K 以下形成鲜明的对比 [9]. 但是, 当 Pr 掺杂量 x 进一步增加时, 体系的自旋重取向相变温度开始随着掺杂量的增加而降低. 值得注意的是, 在自旋重取向相变温度以上的温区 (直到室温以上, 图中未显示) 样品的磁化强度随着掺杂量的增加而单调减小. 如图 1(b) 所示, 以 100 K 为例给出了体系的磁化强度随 Pr 掺杂量 x 的变化. 相对于 BiFeO_3 中由于大半径 Fe^{3+} 离子的掺入影响自旋排列导致弱铁磁的产生 [13], DyFeO_3 在自旋重取向温度以上, 样品磁性来源主要为 Fe—O—Fe 键由于各向异性 D-M 相互作用产生的铁磁分量. 随掺杂量的增加, 晶体内部 Fe—O—Fe 键的各向异性降低, 晶格畸变变弱 [10], 从而导致样品磁化强度降低.

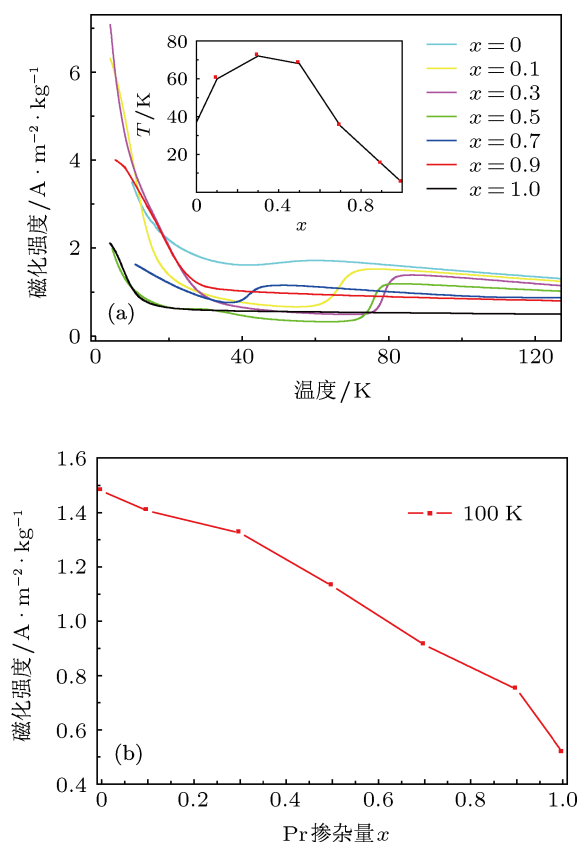


图 1 (a) $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 系列多晶样品在磁场 $H = 4.0 \times 10^4$ A/m 下的磁化强度随温度的变化曲线, 插图为样品的自旋重取向相变温度随 Pr 掺杂量 x 的变化曲线; (b) 100 K 时各样品磁化强度随 Pr 掺杂量 x 的变化曲线

图2给出了 $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0$ 样品在 3, 100 和 300 K 下的等温磁化曲线 (M-H) 变化关系. 图 2(b) 和图 2(c) 中插图均为最大磁场 4.8×10^6 A/m 时的磁化曲线整体图. 与图 1(a) 一致, 3, 100 和 300 K 时等温磁化曲线的饱和磁化强度随着温度的升高而减小, 以 3 K 时的饱和磁化强度为最大. 在 3 K 的极低温下, Dy^{3+} 离子磁晶格为反铁磁有序排列, 不同样品的饱和磁化强度随 Pr 掺杂量 x 的增加而减小. 显然, Fe^{3+} 离子磁晶格受到不同掺杂稀土离子

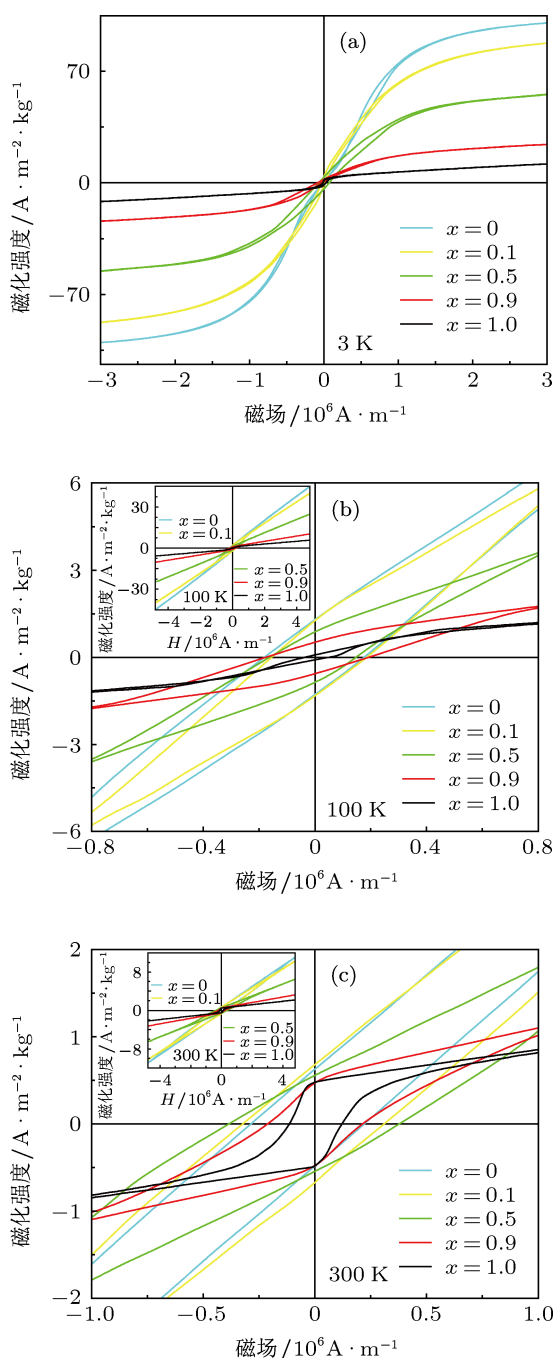


图 2 (a) 3 K, (b) 100 K, (c) 300 K 下不同配比样品的 M-H 曲线

对其自旋有序排列的影响. 在 100 和 300 K 条件下, 由于处于 Fe^{3+} 离子磁晶格自旋重取向温度以上, 从插图中可以看到所有样品均具有弱铁磁性. 同时, 样品的饱和磁化强度和矫顽力随 x 增加而减小, 但磁化曲线的形状却随着 Pr 掺杂量的增加而明显呈矩形. 随着温度升高在 300 K 时, $x = 1$ (即 PrFeO_3) 样品的弱铁磁性最为显著, 磁化曲线接近矩形, 虽然其饱和磁化强度为最小. 表明 Pr 离子的掺入, 破坏了 DyFeO_3 中的 Dy-Fe 自旋耦合作用, Fe^{3+} 离子磁晶格的 G 型反铁磁的倾角变小, 晶格畸变变小从而得到改善, 使得体系的整体宏观有效磁矩变小. 另一方面, Pr 的掺入也减弱了 Dy-Dy 的反铁磁耦合, 使得体系随着掺杂量的增加反铁磁性减弱, 导致室温下 Fe^{3+} 离子磁晶格的弱铁磁性更加明显, 磁化曲线变得更接近矩形. 通过 A 位掺杂引入不同的 4f 轨道电子, 通过改变 f-f, f-d 相互作用对样品整体磁性起到了明显的调制作用.

为了考察 Pr 掺杂对 DyFeO_3 体系磁性的影响机制, 以及体系自旋重取向相变温度与稀土离子掺杂和结构畸变的关系, 我们对系列样品进行了 XRD 和 Raman 谱测量和分析.

图 3(a) 所示为 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的粉末 XRD 图谱. DyFeO_3 和 PrFeO_3 均为正交钙钛矿结构, 所有样品的 XRD 图谱中均未发现明显的不能够指标化的峰或其他杂相衍射峰, 所有衍射峰均与粉末衍射标准卡 No. 47-0065 匹配, 表明所制备的样品均为空间群 $Pbnm$ 的单相正交钙钛矿结构. 图 3(b) 是根据 XRD 衍射数据计算的晶胞参数随掺杂量的变化. 可以看到, 随着 Pr 掺杂量 x 的增加, 晶胞参数 a 和 c 逐渐单调增大, b 基本保持不变. 也就是说, 随着 Pr^{3+} 的掺入, 样品的晶胞体积逐渐变大. 从参考文献 [14] 关于 $\text{La}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 体系的研究可知, 通常情况下当 A 位替换为大直径离子时, 随掺杂量的增加, 除面内 Fe—O 键长变小外, 其他键长变大, Fe-O 八面体的畸变也逐渐减小. 对于 Pr 掺杂的 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 体系而言, 由于 Pr^{3+} 离子半径大于 Dy^{3+} 离子半径, 因此, 随 Pr 掺杂量的增加, 晶胞体积应逐渐增加, 从而 Fe-O 八面体的畸变随之减弱. 从图 1(b) 中可以看出, 在自旋重取向温度以上 100 K 时, 随着 x 的增加, 样品磁化强度逐渐变小. 此温度下稀土离子磁晶格为顺磁性, 磁性主要来源于样品晶格结构畸变导致的 Fe^{3+} 离子之间通过 D-M 相互作用产生倾角反铁磁, 从而在 c 方向显示弱铁磁性. 当半径大的 Pr 离子掺入后, 样品晶格

畸变减弱, 导致 Fe^{3+} 离子之间 D-M 相互作用变小, 倾角反铁磁性变弱, 磁化强度随之减小.

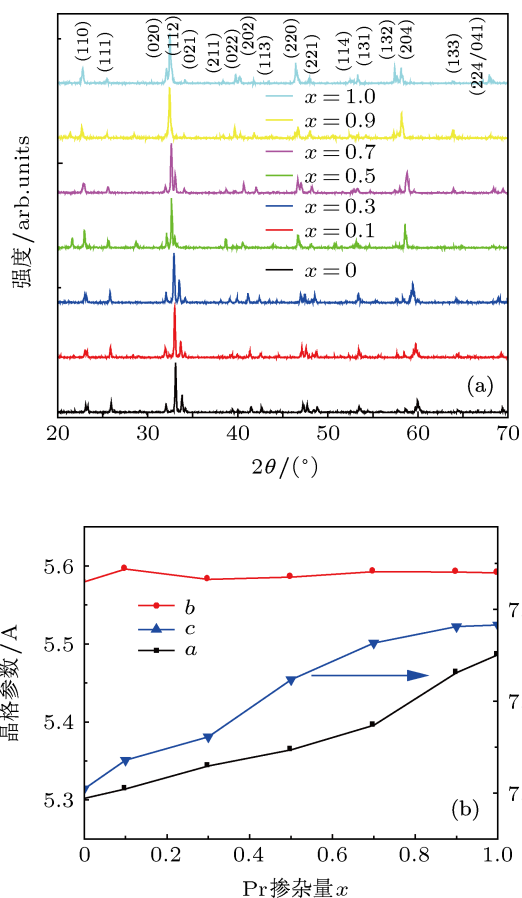


图3 (a) $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的 XRD 图谱; (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 晶胞参数随 Pr 掺杂量 x 的变化

为进一步考察 Fe—O 键和 Fe-O 八面体随 Pr 掺杂量的变化, 以及稀土离子掺杂对键长、键角及振动模式的影响, 我们测量了 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的 Raman 光谱, 并重点关注 Pr 掺杂对晶体微观结构敏感的振动模式的影响. 图 4 给出了室温下 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 系列样品的 Raman 光谱测量结果. 按照 Guptake 等^[15,16]对 RFeO_3 体系 Raman 光谱的研究报道, PrFeO_3 和 DyFeO_3 体系的布里渊区中心的不可约表示均可写为

$$\Gamma = 7A_{1g} + 8A_{1u} + 7B_{1g} + 8B_{1u} + 5B_{2g} + 10B_{2u} + 5B_{3g} + 10B_{3u},$$

其中, 含有 24 个 Raman 模式和 28 个红外模式, 以及 8 个不活跃模式.

参照文献 [16] 关于 DyFeO_3 的 Raman 谱的研究报道, 在图中标出了 Raman 峰所对应的振动模

式. 在 $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 范围内一般只出现 8—10 个 Raman 峰, 并不是所有 24 个 Raman 模式都能够同时被观察到, 这与其他关于 RFeO_3 Raman 光谱的研究报道是一致的. 从图 3(a) 可以看到, 多个 Raman 峰的强度和峰位均随着 Pr 掺杂量 x 的增加而发生明显的变化, 大于 200 cm^{-1} 的振动模式其 Raman 峰的位置向低频方向移动 (420 cm^{-1} 处的 B_{3u} 峰除外, 具体见下文). 图 3(b) 给出了 $B_{2g}, B_{3g}, B_{2u}, B_{3u}$ 等几个主要的 Raman 峰的峰位随 Pr 掺杂量 x 的变化曲线. 不同位置的 Raman 峰的强度随掺杂量的变化没有明显的规律性, 这可能反映了不同样品中不同的振动模式与稀土离子的相互作用有着不同的耦合强度. 对于波数小于 200 cm^{-1} 的几个振动模式 (A_{1g}, B_{2u}, B_{1u}), 其峰位基本保持不变, 似乎不受稀土离子掺杂的影响. 但其峰的强度随着掺杂量的增加逐渐减小, $x = 1$ 的样品只能观察到强度最高的 B_{1u} 峰. 根据 Traversa 和 Nunziante^[17]对 $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ 体系 Raman 振动模式频率移动问题的研究, 可以

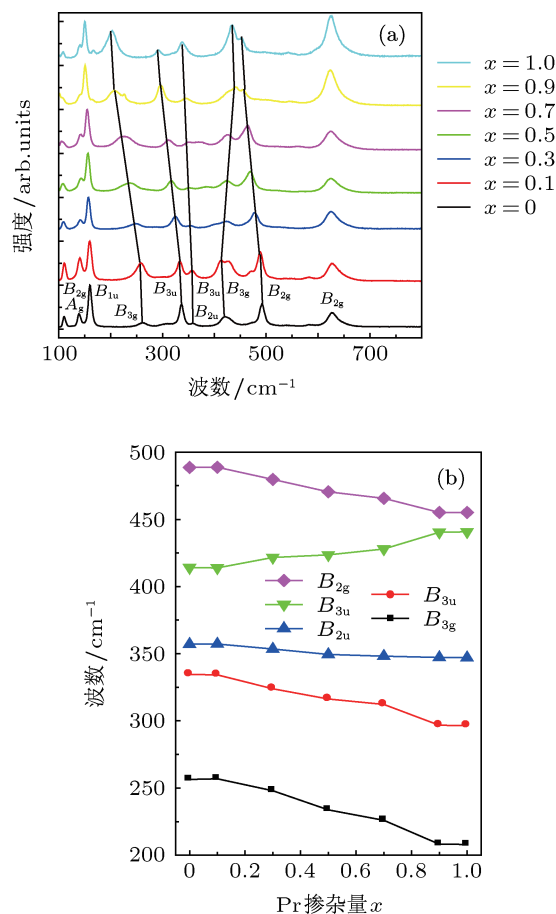


图4 (a) $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 系列样品室温下的 Raman 光谱; (b) 不同振动模式峰位随 Pr 掺杂量 x 的变化

认为波数大于 200 cm^{-1} 的模式与氧离子的振动相关, 与稀土离子的联系较小 (因为高频率模式主要与质量较小的氧离子相关, 而不是质量较大的稀土离子). 从 XRD 结构分析得知, 样品晶胞的体积随 x 的增加而增大, 因此 R—O 和 Fe—O—Fe 以及 R—Fe 键长都会相应地有所变长, 化学键变长意味着振动频率的降低, 导致波数大于 200 cm^{-1} 的模式绝大部分随着 x 增加向低波数移动. 波数小于 200 cm^{-1} 的 Raman 模式主要与稀土离子相关. 一方面, 随着 Pr 掺杂量的增加, 晶胞体积增大, 化学键变长导致频率降低; 另一方面, 随着 Pr 掺杂量的增加, 稀土离子的有效质量 [$m_{\text{eff}} = xm_{\text{Pr}} + (1-x)m_{\text{Dy}}$] 逐渐减小, 导致 O—R—O 力常数变大从而振动频率升高, 抵消了由于化学键变长导致的频率降低, 最后表现为振动模式的频率 (即峰位) 基本保持不变, 这与文献 [18] 关于 LuFeO_3 的研究结果一致. 波数为 420 cm^{-1} 附近的 B_{3u} 是一个特殊的峰, 所对应的是 Fe—O 键的振动 [19], 与其他几个振动模式相反, 其峰位随着 x 的增加向高频移动, 导致 $400\text{—}500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的这个 Raman 峰从 DyFeO_3 体系 ($x=0$) 分立的 B_{3u} 和 B_{2g} , 变为 PrFeO_3 体系 ($x=1$) 的两个峰几乎重合在一起. 因此, 稀土离子的掺杂对 Raman 峰的移动 (从而对其晶格结构的畸变) 起着明显的调制作用. 从前面 XRD 分析可知, 随着 x 的增加面内 Fe—O 键长变小, 其力常数变大, 从而振动模式频率增高. 因此, 处于波数 420 cm^{-1} 附近的 B_{3u} 模式极可能代表的是面内 Fe—O 键的振动模.

文献 [20] 认为自旋重取向相变的物理机制是: 在某一范围内当温度降低时 Dy^{3+} 离子自旋排列开始有序, 在自旋重取向相变温度时 Dy 离子自旋有序到达一定程度时, 使得 Dy—Fe 相互作用在某一个方向强于 Fe—O—Fe 相互作用, 从而导致 Fe^{3+} 离子磁晶格的自旋方向改变. 本文认为 Pr^{3+} 离子替代

Dy^{3+} 离子后, 样品自旋重取向温度变化的机理可能来自两个方面: 第一, Pr^{3+} 离子的掺入改善了稀土离子与铁离子之间的相互作用 ($\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}\text{—Fe}^{3+}$ 相互作用强于 $\text{Dy}^{3+}\text{—Fe}^{3+}$ 相互作用), 因此会在更高的温度使得 Fe^{3+} 离子磁晶格排列发生重取向, 体系在 $x < 0.3$ 时自旋重取向相变温度升高; 第二, Fe—O—Fe 交换耦合作用因 Pr^{3+} 离子的掺入受到影响而变弱. 根据前面 Raman 光谱和 XRD 结果分析可知面外 Fe—O—Fe 键长变长, 晶格畸变减弱. 同时, Pr^{3+} 离子的过度掺入使得稀土离子磁晶格的有序度受到影响, 从而抑制了 $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}\text{—Fe}^{3+}$ 相互作用, 导致 $x > 0.3$ 的样品自旋重取向相变温度反而随着 Pr 掺杂量增加而降低. 因此, 稀土离子与铁离子磁晶格的耦合作用以及晶格结构畸变的变化共同导致了该体系自旋重取向相变温度在一定的掺杂量 ($x=0.3$) 前后先升高后降低.

4 结论

本文研究了通过固相反应法制备的 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 系列多晶化合物的结构、Raman 谱与磁性变化. XRD 分析表明随着 Pr^{3+} 离子掺杂量的增加, 样品的晶胞尺寸变大. Raman 光谱分析显示, 稀土离子有效质量减小引起的振动模式向高频方向移动与晶胞尺寸变小导致的振动模式向低频方向移动共同影响着各个 Raman 峰振动模式随掺杂量的变化. 磁性测量发现在自旋重取向温度以上, 随着 x 的增加磁化强度单调减小. 稀土离子的相互掺杂对稀土离子磁晶格和铁离子磁晶格的耦合均产生重要影响, 稀土离子与铁离子磁晶格的耦合作用以及晶格结构畸变的变化共同导致了该体系自旋重取向相变温度在一定的掺杂量 ($x=0.3$) 前后先升高后降低.

- [1] Tsymbal L T, Bazaliy Y B, Derkachenko V N, Kamenev V I, Kakazei G N, Palomares F J, Wigen P E 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 123919
- [2] Iida R, Satoh T, Shimura T, Kuroda K, Ivanov B A, Tokunaga Y, Tokura Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064402
- [3] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, Cheong S W 2004 *Nature* **429** 392
- [4] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 *Nature* **436** 1136
- [5] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spal-din N A, Rabe

- K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [6] Cheng Z X, Li A H, Wang X L, Dou S X, Ozawa K, Kimura H, Zhang S J, Shroud T R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07E507
- [7] Fennie C J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 167203
- [8] Tokunaga Y, Iguchi S, Arima T, Tokura Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 097205
- [9] Tokunaga Y, Taguchi Y, Arima T, Tokura Y 2012 *Nature Phys.* **8** 838
- [10] Dzyaloshinskii I 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241
- [11] Moriya T 1960 *Phys. Rev.* **120** 91
- [12] Gorodetsky G, Sharon B, Shtrikman S 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 1371

- [13] White R L 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1061
 [14] Song G L, Zhou X H, Su J, Yang H G, Wang T X, Chang F G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 177501 (in Chinese) [宋桂林, 周晓辉, 苏键, 杨海刚, 王天兴, 常方高 2012 物理学报 **61** 177501]
 [15] Du Y, Cheng Z X, Wang X L, Dou S X 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09D908
 [16] Guptake H C, Singh M K, Tiwari L M 2002 *J. Raman Spectrosc.* **33** 67
 [17] Venugopalan S, Dutta M, Ramdas A K, Remeika J P 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1490
 [18] Traversa E, Nunziante P 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 108792
 [19] Venugopalan S, Becker M M 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 15
 [20] Rao G V S, Rao C N R 1970 *Appl. Spectrosc.* **24** 4
 [21] Hong F, Cheng Z X, Zhao H Y, Kimura H, Wang X L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 092502

The study of Raman spectrum, distortion of lattice and spin reorientation phase transition on Pr doped DyFeO₃ system*

Liu Ming¹⁾ Cao Shi-Xun^{1)†} Yuan Shu-Juan¹⁾ Kang Bao-Juan¹⁾
 Lu Bo²⁾ Zhang Jin-Cang¹⁾

¹⁾ (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

²⁾ (Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 5 February 2013; revised manuscript received 30 March 2013)

Abstract

Pr doped rare-earth orthoferrites DyFeO₃ is synthesized by solid state reaction. X-ray diffraction shows that the lattice parameters of Dy_{1-x}Pr_xFeO₃ increase and distortion of lattice decreases with Pr content x increasing. Raman spectroscopy reveals that the change of effective mass (m_{eff}) [$m_{\text{eff}} = xm_{\text{Pr}} + (1-x)m_{\text{Dy}}$] together with lattice structure change results in the shift of vibration modes. With the increase of Pr content, Raman modes of wave number less than 200 cm⁻¹ remain constant, but the modes of wave number greater than 200 cm⁻¹ decrease with Pr content increasing (except the mode B_{3u} near 420 cm⁻¹). The weak ferromagnetic ordering, created by Dzyaloshinsky-Moriya interaction, is reduced with doping level increasing. The interaction of rare earth ions with Fe³⁺ ion, together with the change of lattice distortion, results in the increasing of spin reorientation phase transition temperature when $x < 0.3$ and then decreasing with Pr content increasing x increasing to over 0.3.

Keywords: rare-earth orthoferrites, spin reorientation, lattice distortion, Raman spectrum

PACS: 76.30.Kg, 75.50.Gg, 75.25.-j, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.62.147601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932003, 11274221, 11074163) and the Science and Technology Innovation Fund of the Shanghai Education Committee, China (Grant Nos. 12YZ018, 12ZZ097).

† Corresponding author. E-mail: sxcao@shu.edu.cn