05,07

Магнитная фаза CxGyFz в монокристаллах $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ при концентрациях марганца $x \leq 0.1$

© К.А. Шайхутдинов, А.Л. Фрейдман, С.А. Скоробогатов

Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: smp@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 23 ноября 2024 г.
Принята к публикации 24 ноября 2024 г.

В результате подробного исследования данных магнитных и дилатометрических измерений проведенных на серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ при малых концентрациях марганца ($x = 0$, 0.05, 0.1), уточнена магнитная фазовая диаграмма в области малых концентраций. Исходя из результатов измерений намагниченности и относительных деформаций, полученных на монокристаллах $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$, была обнаружена низкотемпературная магнитная фаза CxGyFz (для пространственной группы № 62 в установке $Pnma$), характеризуемая направлением слабого ферромагнитного момента вдоль оси c кристалла, которая ранее не наблюдалась. В результате, с понижением температуры при концентрациях $x = 0.05$ и 0.1 наблюдается трехступенчатый переход спиновой переориентации вида: AxFyGz → GxCyAz → CxGyFz, для $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ в отличие от перехода AxFyGz→GxCyAz, реализуемого в монокристаллах $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ с $x > 0.1$.

Ключевые слова: ортоферриты, спин-переориентационный переход, магнитная фазовая диаграмма.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59609.312

1. Введение

Редкоземельные ортоферриты с общей формулой $RFeO_3$ представляют собой интересное, с точки зрения магнитных свойств, семейство ромбических кристаллов (пространственная группа № 62). Они обладают слабым ферромагнитным моментом, вызванным скосом антиферромагнитных подрешеток, который объясняется антисимметричным взаимодействием Дзялошинского–Мория [1,2]. В них наблюдается множество эффектов, таких как, спонтанный спин-переориентационный переход [3–5], сверхбыстрое перемагничивание антиферромагнитных доменных стенок при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов [6,7], наблюдение нетривиальной спиновой динамики в редкоземельной подсистеме [8] и др. Многие из этих эффектов имеют значительный потенциал практического применения. Несомненно, наиболее изученным из вышеперечисленных явлений, наблюдающихся в ортоферритах, является спонтанный спин-переориентационный переход, который был обнаружен и тщательно изучен более полувека назад. Температура данного перехода варьируется в широком температурном диапазоне — от единиц кельвин для $YbFeO_3$ [8] до 450 K для $SmFeO_3$ [9] и определяется слабым взаимодействием между подсистемами железа и редкой земли. Для изменения температуры спин-ориентационного перехода T_{SR} часто используется изовалентное замещение в подсистеме железа [5,10–12], при этом можно наблюдать спин-переориентационный переход, как при азотных, так и при комнатных температурах.

В нашей недавней работе, посвященной росту и исследованию серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 < x < 1$) [13], было показано, что при замещении железа на марганец температура спин-ориентационного перехода существенно увеличивается. Так, при концентрации марганца $x = 0.4$, $T_{SR} = 294$ K, тогда как для незамещенного соединения $HoFeO_3$ $T_{SR} = 58$ K. Кроме этого, при таком замещении меняется тип магнитного ориентационного перехода от перехода II рода (AxFyGz→CxGyFz) ($x = 0$), при котором происходит вращение слабого ферромагнитного момента из направления b к направлению c кристалла по мере уменьшения температуры, к переходу первого рода (AxFyGz→GxCyAz) с наличием слабого ферромагнитного момента только в направлении b (для установки $Pnma$) в области высоких температур.

Согласно классическим работам Холмса [14,15], посвященным исследованию изовалентного замещения в подсистеме железа на магнитные свойства ортоферритов, существует критическая концентрация x_c, при которой происходит изменение типа ориентационного перехода от простой переориентации момента из одного кристаллографического направления в другое (переход второго рода) к переходу первого рода. Также в этих работах была разработана модель, описывающая температурную зависимость $T_{SR}(x)$, которая определяется следующим выражением:

$$T_{SR}(x) = (1/k)\lg(x/x_c), \quad (1)$$

где k — положительная константа, связанная с полями анизотропии второго порядка в $b-a$, $b-c$, $c-a$ плоскостях, x_c — характеризует критическую концентрацию,

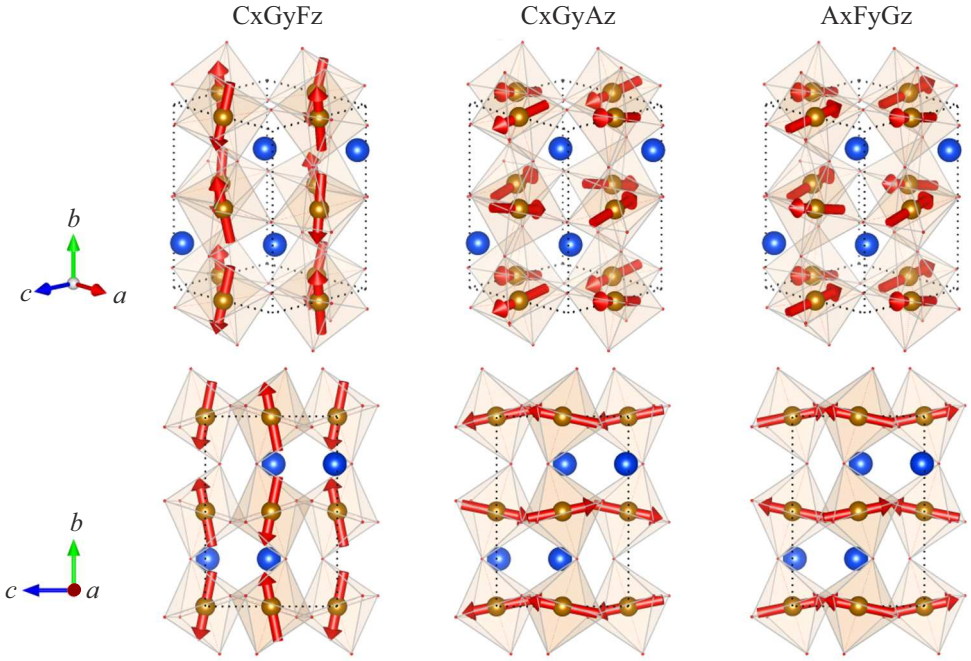


Рис. 1. Схематичное изображение магнитных структур, реализующихся в монокристаллах $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$.

при которой возникает переход в состояние коллинеарного антиферромагнетика (фаза GxCyAz). Авторами рассматривалось изменение констант анизотропии второго порядка, ответственных за температуру спин-переориентационного перехода, при изменении концентрации кобальта в ортоферритах эрбия, гольмия и диспрозия [15] и марганца в ортоферрите иттрия [14] и было установлено, что $x_c \approx 0.1$. В нашем случае, имея серию ранее выращенных монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$, было бы логично провести подобное исследование для ортоферрита гольмия.

Таким образом, целью данной работы стало подробное исследование магнитных и дилатометрических свойств серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ при малых концентрациях марганца ($x = 0,\ 0.05,\ 0.1$) для уточнения магнитной фазовой диаграммы в области критических концентраций x_c.

2. Эксперимент

Монокристаллы $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,\ 0.05,\ 0.1$) были выращены методом оптической зонной плавки, процедура роста, пост-ростовая обработка и структурная характеризация подробно описаны в работе [13]. Все монокристаллы $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ являются ромбическими с пространственной группой симметрии $Pnma$.В некоторых работах других авторов использовалась установка с пространственной группой симметрии $Pbnm$, переход от одной установки к другой можно описать следующим образом: $a, b, c(Pnma) \rightarrow b, c, a(Pbnm)$. Для ориентации полученных образцов вдоль кристаллографических осей использовался дифрактометр Лауэ (Photonic Science).

Для измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности выращенных монокристаллов в температурном диапазоне 4.2–300 K использовалась установка PPMS–6000 (Quantum Design).

Измерение относительной деформации образцов, возникшей в результате теплового расширения, было определено с помощью изготовленного емкостного дилатометра [16,17], адаптированного для работы в составе PPMS (Quantum Design). Измерения относительной деформации были проведены в режиме непрерывной развертки температуры со скоростью 0.25 K/min в атмосфере теплообменного газообразного гелия с остаточным давлением 4–6 mbar в диапазоне температур от 4.2 до 200 K без приложения внешнего магнитного поля.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Магнитные измерения

В предыдущей работе [13] было показано, что в серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ при различных концентрациях марганца x и температурах T реализуются магнитные фазы AxFyGz, CxGyFz, GxCyAz. Они схематично представлены на рис. 1. На нем стрелками показаны направления магнитных моментов ионов железа (марганца) в кристалле, соответствующие направлениям слабого ферромагнитного момента вдоль осей b и c, а также в фазе полностью скомпенсированного антиферромагнетика.

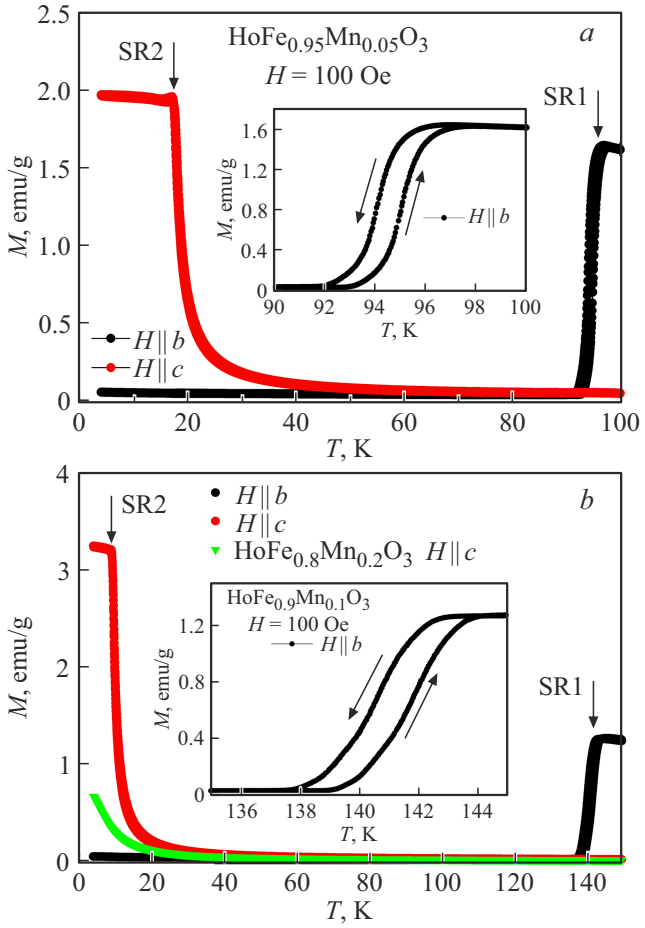


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для образцов с $x = 0.05$ (a) и 0.1 (b).

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для образцов с $x = 0.05$ (a) и 0.1 (b), измеренные вдоль кристаллографических направлений b и c. Особенности на зависимостях $M(T)$ вдоль направления b, наблюдаемые при температурах ~ 94 и ~ 141 K (черные кривые), связаны со спин-переориентационным переходом (обозначен SR1 на рисунке) и наблюдались нами ранее при изучении магнитных свойств всей серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ [13]. При циклировании по температуре на данных зависимостях наблюдается температурный гистерезис с шириной $\Delta T \approx 1$ K. Такой температурный гистерезис характерен для фазового перехода первого рода и соответствует спиновой переориентации из фазы AxFyGz в состояние скомпенсированного антиферромагнетика GxCyAz. Однако, после проведения измерений зависимостей $M(T)$ вдоль направления c для монокристаллов с концентрацией Mn $x = 0.05$ и 0.1 (красные кривые) оказалось, что в области низких температур наблюдается еще один спин-переориентационный переход T_{SR2} при $T = 17$ K для $x = 0.05$ и $T = 9$ K для $x = 0.1$, с направлением слабого ферромагнитного момента вдоль оси c кристалла, который ранее не наблюдался. При дальнейшем увеличении концентрации марганца ориентационный переход SR2 исчезает. Так, на рис. 2, b приведена зависимость $M(T)$ вдоль оси c для образца $HoFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ (зеленая кривая), на которой данной особенности не наблюдается вплоть до гелиевых температур, а увеличение значения намагниченности в области низких температур связано с парамагнитным вкладом гольмия. Также следует отметить, что при циклировании по температуре в области температур T_{SR2} гистерезисной особенности не наблюдалось, что говорит о том, что ориентационный переход SR2 относится к фазовому переходу второго рода.

Таким образом, при малых концентрациях марганца $x = 0.05$ и $x = 0.1$ в $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ при понижении температуры спиновая переориентация осуществляется более сложным образом, чем наблюдалась нами ранее для твердых растворов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ с большими концентрациями. В области высоких температур слабый ферромагнитный момент направлен вдоль оси b кристалла (фаза AxFyGz), далее при температуре T_{SR1} следует переориентация магнитных моментов железа (марганца) в состояние скомпенсированного антиферромагнетика (фаза GxCyAz), а при температуре T_{SR2} происходит формирование фазы CxGyFz с ферромагнитным моментом вдоль оси c.

На рис. 3 представлены полевые зависимости $M(H)$ для образца $HoFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ при различных ориентациях приложенного внешнего магнитного поля. Данные зависимости полностью отражают все особенности поведения температурных кривых $M(T)$ (рис. 2). В случае приложения поля H вдоль оси b (рис. 3, a) слабый ферромагнитный момент наблюдается только в области высоких температур. Ниже температуры T_{SR1} зависимости $M(H)$ соответствуют состоянию коллинеарного антиферромагнетика. При приложении поля вдоль оси c кристалла (рис. 3, b) ферромагнитное состояние наблюдается только в области низких температур, где виден быстрый линейный рост значений намагниченности в области небольших магнитных полей (до 3 kOe), далее следует плавное увеличение магнитного момента, связанного с вкладом от парамагнитного гольмия (зеленая кривая). Полностью аналогичная картина наблюдается и для монокристалла с $x = 0.1$.

Заметим, что ось b является трудной для редкоземельной подсистемы, что видно из сравнения зависимостей $M(H_b)$ и $M(H_c)$ при $T = 4.2$ K. В поле 20 kOe магнитный момент M_c достигает 60 emu/g, в то время как M_b составляет порядка 10 emu/g в том же поле и в той же температуре. Подобное поведение можно было бы объяснить подмагничиванием полем $3d$-подсистемы. И, действительно, в температуре $T = 4.2$ K реализуется слабая ферромагнитная фаза с магнитным моментом $3d$-подсистемы, лежащим вдоль оси c. Таким образом, ось c является выделенной осью и логично ожидать большой магнитный отклик от редкоземельной подсистемы вдоль этого направления. Собственно, такое поведение и наблюдается на зависимости $M(H_c)$ при

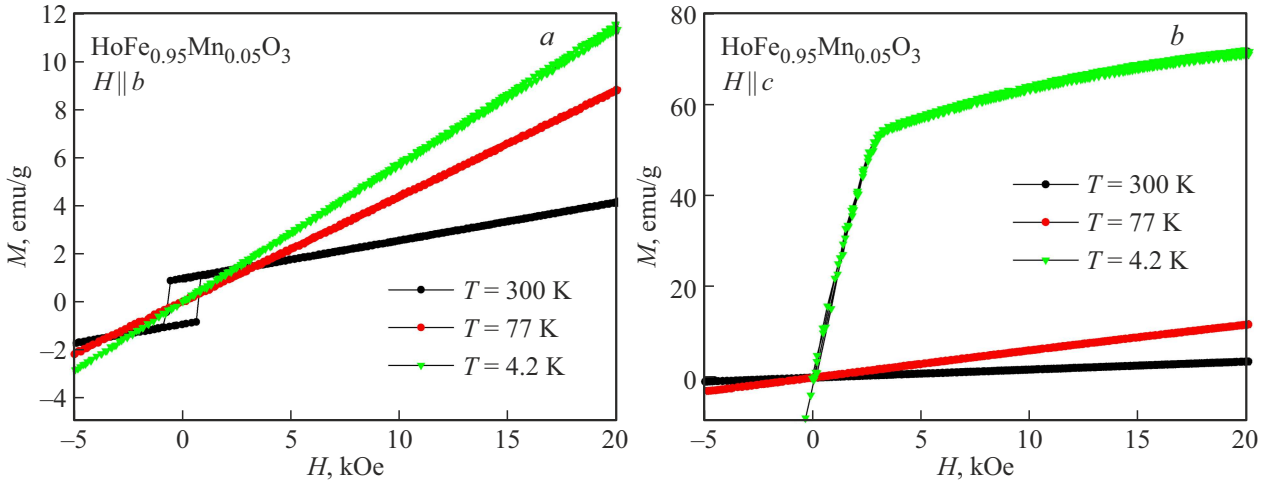


Рис. 3. Полевые зависимости $M(H)$ для образца $HoFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ при различных ориентациях приложенного внешнего магнитного поля.

$T = 4.2$ K на рис. 3, *b*. Как видно из графика кривая намагничивания явно состоит из двух процессов, один из которых завершается в поле ~ 3 kOe, а второй продолжается и в более высоких полях. Мы предполагаем, что резкий рост намагниченности в поле до 3 kOe связан с ростом магнитных доменов, магнитный момент которых совпадает с внешним магнитным полем. Дальнейший рост намагниченности связан с парамагнитным упорядочением гольмиевой подсистемы. Однако, приложение поля вдоль оси *a* также приводит к значительному росту магнитного момента, другими словами плоскость *ac* является легкой для редкоземельной подсистемы. Это следует из проведенных нами измерений намагниченности монокристалла $HoFeO_3$ в области гелиевых температур. Поэтому слабый парамагнитный отклик гольмиевой подсистемы вдоль направления *b* не может быть полностью объяснен наличием слабого ферромагнитного момента в ортогональном направлении, а скорее связан с одноионной анизотропией.

Также обращает на себя внимание характер поведения полевой зависимости $M(H_b)$ в высоких температурах. При $T = 300$ K реализуется слабая ферромагнитная фаза с направлением спонтанного магнитного момента вдоль оси *b*. Как видно из рис. 3, *a* перемагничивание в этой фазе сопровождается выраженным гистерезисом. Кроме того, нами были предприняты попытки размагнитить макроскопический монокристаллический образец в переменном магнитном поле уменьшающейся амплитуды при температуре 300 K, однако разбить образец на магнитные домены не удалось. В целом стоит заключить, что высокотемпературная фаза обладает большей коэрцитивной силой, чем низкотемпературная.

Это связано, во-первых с тем, что фаза со слабым ферромагнитным моментом, направленным вдоль оси *b* реализуется в высокой температуре, где парамагнитный отклик от редкоземельной подсистемы слаб. Во-вторых, направление *b* само по себе является трудным для редкоземельной подсистемы.

В низкотемпературной фазе редкоземельная подсистема, напротив, вносит большой вклад в процесс намагничивания, так как, во-первых, низкотемпературная восприимчивость гольмиевой подсистемы больше высокотемпературной, а во-вторых направление *c* является для нее легким. Ввиду того, что $4f$-подсистема проявляет парамагнитное поведение, для которого коэрцитивная сила равна нулю, и ввиду большого вклада редкоземельной подсистемы в процесс намагничивания, в низкотемпературной фазе выраженный гистерезис в зависимости $M(H)$ не наблюдается, в отличие от высокотемпературной.

3.2. Дилатометрические измерения

На рис. 4 приведены зависимости относительной деформации $\lambda(T)$ монокристалла с $x = 0.05$, вызванной тепловым расширением (без приложения внешнего магнитного поля) вдоль трех кристаллографических направлений *a, b* и *c*. На графиках по мере увеличения температуры видны две характерные аномалии при температурах T_{SR2} и T_{SR1}, заключающиеся в скачке относительной деформации, которые соответствуют спин-переориентационным переходам CxGyFz→GxCyAz и GxCyAz→AxFyGz, соответственно.

По мере увеличения температуры относительная деформация в точке T_{SR2} испытывает скачок, при этом вдоль направления *b* кристалл расширяется, в то время как воль направлений *a* и *c* происходит его сжатие. При достижении температуры T_{SR1} относительная деформация вдоль всех трех направлений снова испытывает скачок, при этом противоположный по знаку относительно скачка, который наблюдался при T_{SR2}.

Столь резкое изменение тепловой деформации при температурах переходов T_{SR2} и T_{SR1} связано со спон-

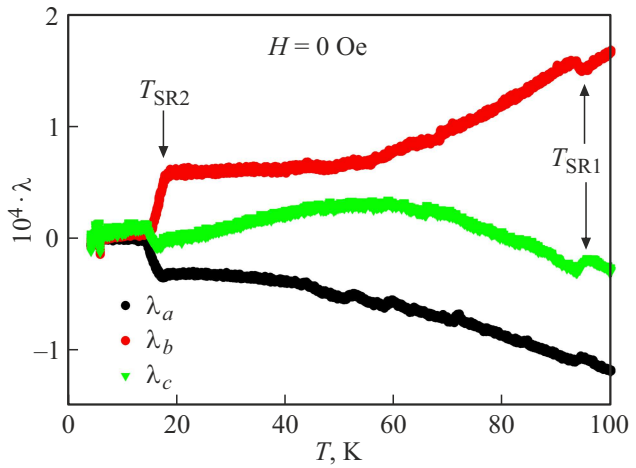


Рис. 4. Относительная деформация λ монокристалла $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$, как функция температуры для трех кристаллографических направлений a, b и c $(Pnma)$, измеренная без приложения внешнего магнитного поля.

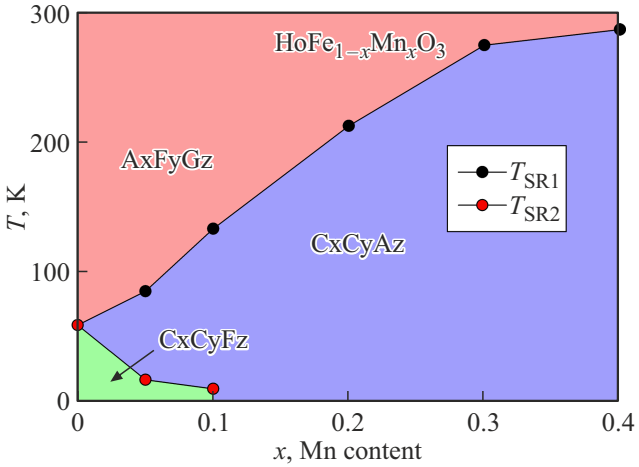


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$.

танно возникающей магнитострикцией, которая сопровождает перестройку магнитной структуры. В высоко- и низкотемпературном состояниях, когда присутствует слабый ферромагнитный момент редкоземельные ионы находятся в молекулярном (магнитном) поле $3d$-подсистемы, что обуславливает возможность возникновения магнитострикции, связанной с одноионной анизотропией иона Ho^{3+} или обменной стрикции. В промежуточной температуре данный фактор отсутствует, спонтанный магнитный момент равен нулю. Таким образом, последовательный переход через температуры T_{SR2} и T_{SR1} сопровождается выключением и включением спонтанного магнитного момента, который связан с механизмом формирования магнитострикции, что и объясняет разный знак скачка деформации в температурах T_{SR2} и T_{SR1}.

3.3. Магнитная фазовая диаграмма $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

Из результатов измерений намагниченности и относительной деформации, проведенных на серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$, можно заключить, что нами обнаружена новая низкотемпературная магнитная фаза CxGyFz, характеризуемая направлением слабого ферромагнитного момента вдоль оси c кристалла, которая ранее не наблюдалась. По мере понижения температуры для концентраций $x = 0.05$ и 0.1 наблюдается более сложный переход спиновой переориентации AxFyGz→GxCyAz→CxGyFz. Данное поведение проиллюстрировано на рис. 5, на котором представлена уточненная фазовая диаграмма $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$. Температуры спин-переориентационного перехода T_{SR1} для концентраций $x > 0.1$ взяты из работы [13]. Из наших данных следует, что критическая концентрация x_c лежит в области $0.1 < x_c < 0.2$.

4. Выводы

Ключевым выводом работы можно считать обнаружение магнитной фазы CxGyFz в серии монокристаллов $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ в области малых концентраций марганца $x < 0.1$. При температурах ниже ориентационного перехода $HoFeO_3$ $(T = 58\,\mathrm{K})$ для замещённых составов $x < 0.1$ сохраняется слабоферромагнитное состояние CxGyFz с вектором слабого ферромагнитного момента направленным вдоль кристаллографической оси c. Установлено, что фазовый переход SR1 является фазовым переходом первого рода, тогда как переход SR2 — переходом второго рода. В области данных переходов обнаружены аномалии поведения теплового расширения, связанные со спонтанной магнитострикцией. В температурном интервале между SR1 и SR2 реализуется промежуточная коллинеарная фаза GxCyAz.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10026, https://rscf.ru/project/23-22-10026/, Красноярского краевого фонда науки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] I.E. Dzyaloshinsky. J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
[2] T. Moriya. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
[3] R.L. White, J. Appl. Phys. **40**, 1061 (1969).
[4] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, И.Б. Крынецкий. ЖЭТФ **67**, 1974 (1975).
[5] К. Белов, А. Звездин, А. Кадомцева, Р. Левитин. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, Наука, Москва (1979).

[6] A.V. Kimel, A. Kirilyuk, P.A. Usachev, R.V. Pisarev, A.M. Balbashov, Th. Rasing. Nature **435**, 655 (2005).
[7] J.A. de Jong, A.V. Kimel, R.V. Pisarev, A. Kirilyuk, Th. Rasing. Phys. Rev. B **84**, 104421 (2011).
[8] S.E. Nikitin, L.S. Wu, A.S. Sefat, K.A. Shaykhutdinov, Z. Lu, S. Meng, E.V. Pomjakushina, K. Conder, G. Ehlers, M.D. Lumsden, A.I. Kolesnikov, S. Barilo, S.A. Guretskii, D.S. Inosov, A.B. Podlesnyak. Phys. Rev. B, **98**, *6*, 064424 (2018).
[9] J. Kang, Y. Yang, X. Qian, K. Xu, X. Cui, Y. Fang, V. Chandragiri, B. Kang, B. Chen, A. Stroppa, Sh. Cao, J. Zhang, W. Ren. IUCrJ, MATERIALS/COMPUTATION **4**, 598–603 (2017).
[10] W. Fan, H. Chen, G. Zhao, X. Ma, R. Chakaravarthy, B. Kang, W. Lu, W. Ren, J. Zhang, Sh. Cao. Frontiers of Physics, **17**, *3*, 33504 (2022).
[11] L. Su, X.-Q. Zhang, Q.-Y. Dong, Y.-J. Ke, K.-Y. Hou, H.-T. Yang, Zh.-H. Cheng. Physica B: Cond. Mat. **575**, 411687 (2019).
[12] Z. Sun, H. Song, S. Zhu, X. Ma, W. Yang, C. Shi, B. Kang, R. Jia, J.-K. Bao, S. Cao. J. Phys. Chem., **127**, *35*, 17592 (2023).
[13] К.А. Шайхутдинов, С.А. Скоробогатов, Ю.В. Князев, Т.Н. Камкова, А.Д. Васильев, С.В. Семенов, М.С. Павловский, А.А. Красиков. ЖЭТФ, **165**, *5*, 685 (2024).
[14] L.M. Holmes, L.G. Van Uitert, R.R. Hecker. AIP Conf. Proc. **5**, 690 (1972).
[15] L. Holmes, L. Van Uitert, R. Hecker. J. Appl. Phys. **42**, 657 (1971).
[16] А.Л. Фрейдман, С.И. Попков, С.В. Семенов, П.П. Турчин. Письма в ЖТФ, **44**, *3*, 79 (2018).
[17] Патент на изобретение № 2645823 „Емкостный дилатометр для работы в составе установки PPMS QD“. А.Л. Фрейдман, С.И. Попков, Н.В. Михашенок, С.Г. Антонов. Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 28 февраля 2018 г.

Редактор К.В. Емцев