

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  $Pnma$ ), характеризующаяся 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:  $AxFyGz \rightarrow GxCyAz \rightarrow CxGyFz$ , для  $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$  в отличие от перехода  $AxFyGz \rightarrow GxCyAz$ , 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 вышперечисленных 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 К 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  $x = 0.4$ ,  $T_{SR} = 294$  К, тогда как для незамещенного соединения  $HoFeO_3$   $T_{SR} = 58$  К. Кроме этого, при таком замещении меняется тип магнитного ориентационного перехода от перехода II рода ( $AxFyGz \rightarrow CxGyFz$ ) ( $x = 0$ ), при котором происходит вращение слабого ферромагнитного момента из направления  $b$  к направлению  $c$  кристалла по мере уменьшения температуры, к переходу первого рода ( $AxFyGz \rightarrow GxCyAz$ ) 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,

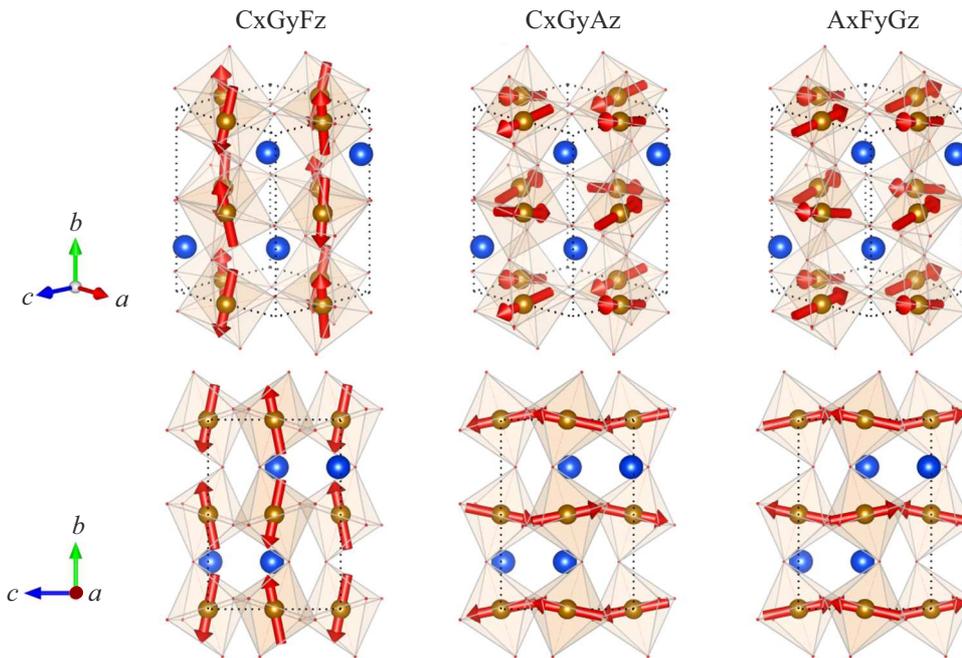


Рис. 1. Схематичное изображение магнитных структур, реализующихся в монокристаллах  $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ .

при которой возникает переход в состояние коллинеарного антиферромагнетика (фаза  $GxCyAz$ ). Авторами рассматривалось изменение констант анизотропии второго порядка, ответственных за температуру спинпереориентационного 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 характеристика 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).

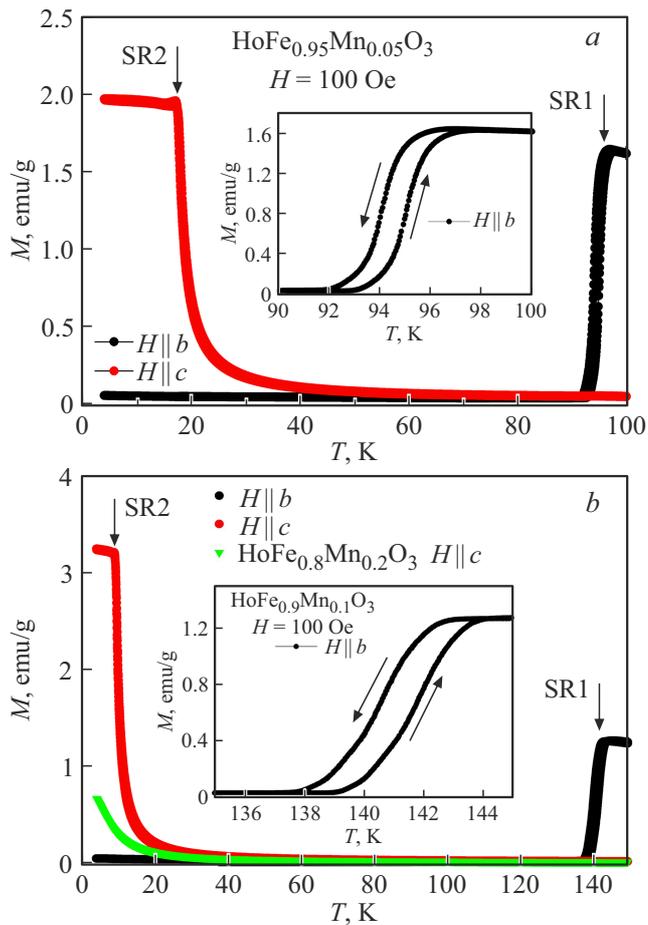
Для измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности выращенных монокристаллов в температурном диапазоне 4.2–300 К использовалась установка PPMS–6000 (Quantum Design).

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 К 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).

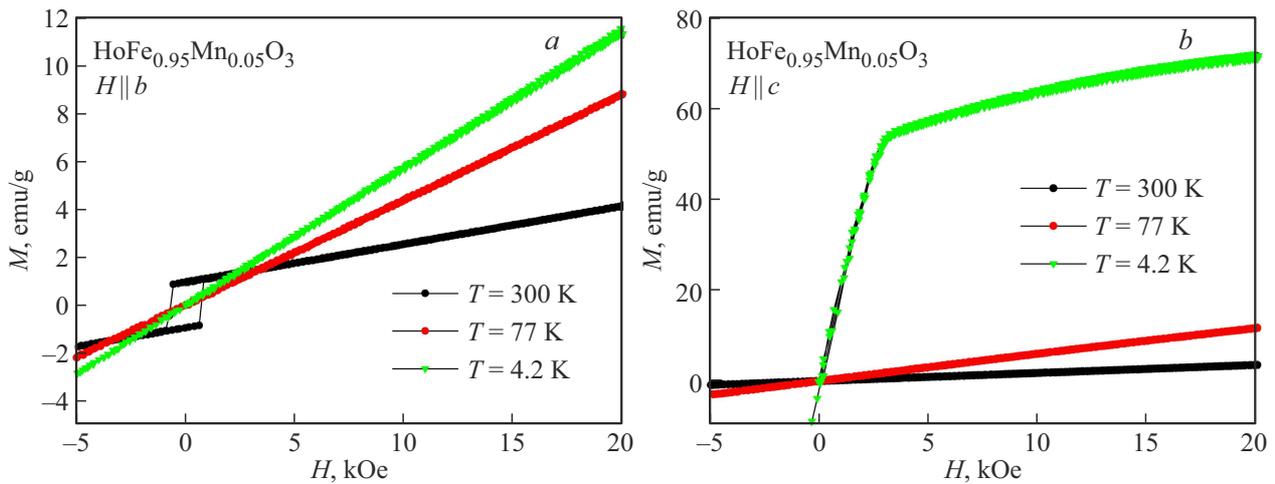
На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  для образцов с  $x = 0.05$  (a) и  $0.1$  (b), измеренные вдоль кристаллографических направлений  $b$  и  $c$ . Особенности на зависимостях  $M(T)$  вдоль направления  $b$ , наблюдаемые при температурах  $\sim 94$  и  $\sim 141$  К (черные кривые), связаны со спин-переориентационным переходом (обозначен SR1 на рисунке) и наблюдались нами ранее при изучении магнитных свойств всей серии монокристаллов  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [13]. При циклировании по температуре на данных зависимостях наблюдается температурный гистерезис с шириной  $\Delta T \approx 1$  К. Такой температурный гистерезис характерен для фазового перехода первого рода и соответствует спиновой переориентации из фазы  $\text{AxFuGz}$  в состояние скомпенсированного антиферромагнетика  $\text{GxCyAz}$ . 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  $T_{\text{SR2}}$  при  $T = 17$  К для  $x = 0.05$  и  $T = 9$  К 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  $\text{HoFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$  (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  $T_{\text{SR2}}$  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  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  при понижении температуры спиновая переориентация осуществляется более сложным образом, чем наблюдалась нами ранее для твердых растворов  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с большими концентрациями. В области высоких температур слабый ферромагнитный момент направлен вдоль оси  $b$  кристалла (фаза  $\text{AxFuGz}$ ), далее при температуре  $T_{\text{SR1}}$  следует переориентация магнитных моментов железа (марганца) в состояние скомпенсированного антиферромагнетика (фаза  $\text{GxCyAz}$ ), а при температуре  $T_{\text{SR2}}$  происходит формирование фазы  $\text{SxGyFz}$  с ферромагнитным моментом вдоль оси  $c$ .

На рис. 3 представлены полевые зависимости  $M(H)$  для образца  $\text{HoFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  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  $T_{\text{SR1}}$  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 кОе), 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  $T = 4.2$  К. В поле 20 кОе 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  $T = 4.2$  К 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 зависимостях  $M(H_c)$  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  $\sim 3$  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.

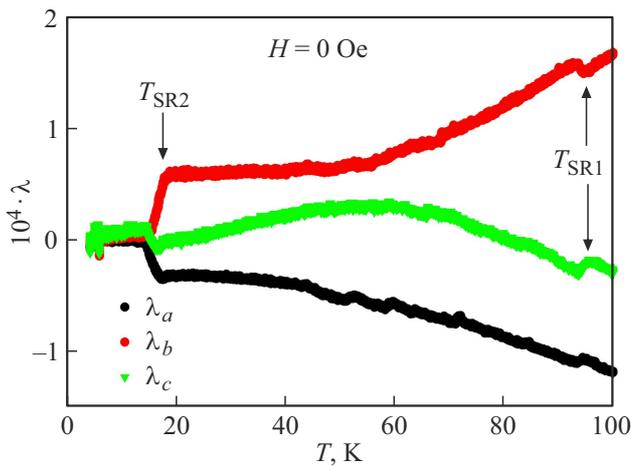
В низкотемпературной фазе редкоземельная подсистема, напротив, вносит большой вклад в процесс намагничивания, так как, во-первых, низкотемпературная восприимчивость гольмиевой подсистемы больше высокотемпературной, а во-вторых направление *c* является для нее легким. Ввиду того, что  $4f$ -подсистема 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

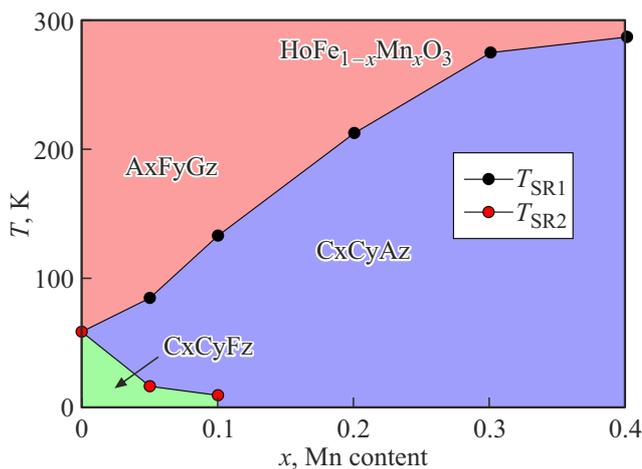
На рис. 4 приведены зависимости относительной деформации  $\lambda(T)$  монокристалла с  $x = 0.05$ , вызванной тепловым расширением (без приложения внешнего магнитного поля) вдоль трех кристаллографических направлений *a*, *b* и *c*. На графиках по мере увеличения температуры видны две характерные аномалии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

По мере увеличения температуры относительная деформация в точке  $T_{SR2}$  испытывает скачок, при этом вдоль направления *b* кристалл расширяется, в то время как вдоль направлений *a* и *c* происходит его сжатие. При достижении температуры  $T_{SR1}$  относительная деформация вдоль всех 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  $\lambda$  монокристалла  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , как функция температуры для трех кристаллографических направлений  $a, b$  и  $c$  ( $Pnma$ ), измеренная без приложения внешнего магнитного поля.



**Рис. 5.** Магнитная фазовая диаграмма  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

тано возникающей магнитострикцией, которая сопровождается 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  $\text{Ho}^{3+}$  или обменной стрикции. В промежуточной температуре данный фактор отсутствует, спонтанный магнитный момент равен нулю. Таким образом, последовательный переход через температуры  $T_{\text{SR2}}$  и  $T_{\text{SR1}}$  сопровождается выключением и включением спонтанного магнитного момента, который связан с механизмом формирования магнитострикции, что и объясняет разный знак скачка деформации в температурах  $T_{\text{SR2}}$  и  $T_{\text{SR1}}$ .

### 3.3. Магнитная фазовая диаграмма $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Из результатов измерений намагниченности и относительной деформации, проведенных на серии монокристаллов  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , можно заключить, что нами обнаружена новая низкотемпературная магнитная фаза  $\text{CxGyFz}$ , 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  $\text{AxFeGz} \rightarrow \text{GxCyAz} \rightarrow \text{CxGyFz}$ . Данное поведение проиллюстрировано на рис. 5, на котором представлена уточненная фазовая диаграмма  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . Температуры спин-переориентационного перехода  $T_{\text{SR1}}$  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  $\text{CxGyFz}$  в серии монокристаллов  $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  в области малых концентраций марганца  $x < 0.1$ . При температурах ниже ориентационного перехода  $\text{HoFeO}_3$  ( $T = 58$  К) для замещённых составов  $x < 0.1$  сохраняется слабоферромагнитное состояние  $\text{CxGyFz}$  с вектором слабого ферромагнитного момента направленным вдоль кристаллографической оси  $c$ . Установлено, что фазовый переход  $\text{SR1}$  является фазовым переходом первого рода, тогда как переход  $\text{SR2}$  — переходом второго рода. В области данных переходов обнаружены аномалии поведения теплового расширения, связанные со спонтанной магнитострикцией. В температурном интервале между  $\text{SR1}$  и  $\text{SR2}$  реализуется промежуточная коллинеарная фаза  $\text{GxCyAz}$ .

### 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. Shaykhtudinov, 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