

УПРАВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ОРТОФЕРРИТОВ $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

К. А. Шайхутдинов ^{a*}, С. А. Скоробогатов ^a, Ю. В. Князев ^a, Т. Н. Камкова ^{a,b},
А. Д. Васильев ^{a,b}, С. В. Семенов ^{a,b}, М. С. Павловский ^{a,b}, А. А. Крasiков ^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского,
ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 8 ноября 2023 г.,
после переработки 28 декабря 2023 г.
Принята к публикации 28 декабря 2023 г.

Методом оптической зонной плавки выращены монокристаллы $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$). Обнаружено, что в области концентраций $x = 0.7\text{--}0.8$ наблюдается структурный переход от ромбической к гексагональной модификации кристаллов, что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями. Для серии ромбических кристаллов проведены исследования эффекта Мессбауэра при комнатной температуре и магнитные измерения в температурном интервале 4.2–1000 К. Обнаружено, что при увеличении концентрации марганца температура спин-переориентационного перехода значительно возрастает от ~ 60 К для HoFeO_3 до комнатной температуры для состава $\text{HoFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$. Из магнитных измерений установлено, что при замещении железа на марганец изменяется тип магнитного ориентационного перехода от перехода второго рода ($A_x F_y G_z \rightarrow C_x G_y F_z$) к переходу первого рода ($A_x F_y G_z \rightarrow G_x C_y A_z$) с наличием слабого ферромагнитного момента только в направлении **b** (для пространственной группы $R\bar{3}m$). Такое увеличение температуры спин-переориентационного перехода может быть объяснено изменениями величины косвенного обмена в подсистеме железа из-за влияния марганца, что было обнаружено при исследовании эффекта Мессбауэра в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ для образцов с $x < 0.4$.

DOI: 10.31857/S0044451024050080

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксидные материалы, содержащие ионы переходных и редкоземельных элементов, проявляют множество интересных эффектов, связанных со сложным взаимодействием двух магнитных подсистем. В отдельный класс таких материалов можно выделить редкоземельные ортоферриты с общей формулой RFeO_3 [1–5], исследование которых началось более полувека назад. Кристаллическая структура RFeO_3 описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ (№ 62). Несмотря на то, что их магнитные свойства подробно исследованы, в последние годы интерес к данным соединениям вновь вырос в связи с открытием в них таких интересных явлений, как

мультиферроизм ниже температуры упорядочения редкоземельной подсистемы [5, 6], индуцированное лазером сверхбыстрое перемагничивание доменных стенок [7–9], формирование солитонной решетки в соединении TbFeO_3 [10], существование квазиодномерных спиновых цепочек Yb^{3+} в YbFeO_3 [5, 11]

Редкоземельные ортоферриты представляют собой интересное семейство с точки зрения магнитных явлений. Их уникальные магнитные свойства возникают в результате сложных взаимодействий между моментами $3d$ - и $4f$ -электронов. Известно [1], что соединения RFeO_3 имеют необычайно высокие температуры Нееля ($T_N \approx 600\text{--}700$ К), ниже которых моменты Fe упорядочены антиферромагнитно со слабым скосом подрешеток, что приводит к слабому ферромагнетизму. При понижении температуры роль взаимодействия Fe–R повышается, это приводит к тому, что при более низких температурах про-

* E-mail: smp@iph.krasn.ru

исходят ориентационные спиновые переходы, температура T_{SR} которых сильно зависит от редкоземельного иона, например, $T_{SR} \approx 50\text{--}60\text{ К}$ для HoFeO_3 [12, 13], $T_{SR} \approx 80\text{--}90\text{ К}$ для TmFeO_3 [12, 14], а использование Tb в качестве редкоземельного иона приводит к резкому падению температуры, $T_{SR} \approx 3\text{--}10\text{ К}$ [10, 15]. Отдельно можно отметить SmFeO_3 [16], ориентационный переход в котором наблюдается при $T_{SR} \approx 450\text{--}480\text{ К}$. Подсистема ионов редкоземельных элементов с относительно слабым взаимодействием R–R при высоких температурах является парамагнитной или слабо поляризованной молекулярным полем упорядоченных ионов Fe. Редкоземельная магнитная подрешетка становится упорядоченной ниже $T_{NR} < 10\text{ К}$ (температура упорядочения редкоземельной подсистемы). Наблюдаемые магнитные свойства системы возникают из-за множественности различных обменных взаимодействий. Помимо обменных взаимодействий гейзенберговского типа Fe–Fe, Fe–R, R–R, важную роль в определении магнитных свойств играет взаимодействие Дзялошинского–Мория [17, 18], которое обуславливает появление слабого ферромагнитного момента.

Одним из способов управления температурой спин-переориентационного перехода является изовалентное замещение в подсистеме железа в $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$). При этом появляется возможность «плавного» изменения магнитных свойств в таких системах и выбора нужной температуры T_{SR} , например, для процессов сверхбыстрого перемагничивания доменной стенки [7–9]. Так, в работе [19] в монокристалле $\text{TbFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ наблюдался эффект «возвратного» спин-переориентационного перехода (T_{SR}) при температуре 250 К, тогда как для чистого монокристалла TbFeO_3 спин-переориентационный переход наблюдается при температурах 3 и 8 К. В работе [20] проведен успешный рост монокристалла $\text{SmFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ и показано, что при замещении части железа на марганец происходит существенное уменьшение температуры T_{SR} . В работе [21] авторам удалось вырастить серию монокристаллов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.3$) и показать, что при концентрации марганца 30% спин-переориентационный переход сдвигается в область комнатных температур. Авторам работы [22] удалось успешно вырастить ряд монокристаллов $\text{GdFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.3$). В недавней работе [23] авторами представлены результаты успешного роста монокристалла $\text{Nd}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{FeO}_3$, при этом наблюдалось уменьшение величины T_{SR} .

Если рассматривать работы, проведенные на поликристаллических образцах, то их количество существенно больше. Однако в плане потенциального практического применения таких ортоферритов в микроэлектронике желательнее работать с монокристаллическими образцами. Можно выделить работы [24–26], в которых исследовались ортоферриты диспрозия, тербия и иттрия с замещением части железа на марганец и также наблюдалось изменение T_{SR} . В литературе также встречаются работы [27–29], в которых авторам удавалось осуществить замещение на другие переходные элементы (хром, никель, кобальт) в подсистеме железа и также наблюдать изменение T_{SR} .

Что касается соединения $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, то в работах [30, 31] авторами были получены поликристаллические образцы $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.5$) и исследованы их магнитные и структурные особенности. Действительно, при концентрации $x = 0.4$ температура спин-переориентационного перехода в таком соединении достигла комнатных значений. Однако на фоне парамагнетизма гольмия сам спин-переориентационный переход превращается лишь в небольшую аномалию на кривой намагниченности, т. е. для подробного изучения эволюции магнитных свойств необходимо проводить измерения на монокристаллических образцах.

В связи с этим данная работа посвящена выращиванию монокристаллических образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с концентрацией марганца до максимальной, при которой данный твердый раствор остается стабильным в ромбической фазе, и исследованию их магнитных свойств. Также для потенциального практического использования ортоферритов в спинтронике и в качестве элементов магнитной памяти, работающих при комнатной температуре, необходимо использовать именно монокристаллические образцы.

Таким образом, можно сказать, что изовалентному замещению в ортоферритах посвящено достаточно много работ, в которых основное внимание уделялось изменению температур ориентационных переходов в них. В случае монокристаллических образцов использовались небольшие (обычно $x < 0.3$) замещения в подсистеме железа. Целью данной работы являются рост и исследование магнитных свойств монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ до максимально возможной концентрации марганца, при которой твердый раствор остается стабильным в ромбической фазе. Еще одной целью работы являлась попытка вырастить монокристаллы $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с $x > 0.05$, поскольку по литератур-

ным источникам известно, что для случая $x < 0.05$ такие образцы были получены [32].

Следует также упомянуть, что месбауэровская спектроскопия может давать важную информацию о спин-переориентационных переходах [33–36], поскольку позволяет напрямую наблюдать угол между направлением сверхтонкого магнитного поля на ядрах и направлением градиента электрического поля, вызванного кристаллическим полем [37].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

На первом этапе для получения образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) порошки исходных ингредиентов Ho_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 (99.9%, Alfa Aesar) смешивались в нужной пропорции и отжигались при температуре 925°C в течение 18 ч. Отожженные порошки засыпались в резиновую форму и прессовались в гидростатическом прессе при давлении около 100 МПа. Полученные цилиндрические образцы далее отжигались в вертикальной печи при температуре 1400°C в течение 16 ч. После этого синтезированные поликристаллические образцы $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ помещались в печь оптической зонной плавки FZ-T-4000-N-VIII-VPO-PC (Crystal Systems Corp.), где и происходил рост монокристаллов. Рост проходил на воздухе при нормальном давлении и относительной скорости вращения стержней 30 оборотов/мин. Скорости роста варьировались от 3 до 1 мм/ч в зависимости от соотношения железа и марганца в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Следует также отметить, что нами была предпринята попытка роста монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\text{HoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ с $x = 0.05$, однако даже замещение железа на 5% хрома или никеля приводило к неконгруэнтному плавлению расплава и невозможности получения качественных монокристаллов. Варьирование давления (до 10 атм) и газовой среды (O_2 , Ar-O_2 , Ar-H_2) в этом случае также не приводило к улучшению условий роста. Монокристалл $\text{HoFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ был успешно выращен, однако проведенные измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ оказались такими же, как и для кристалла HoFeO_3 , что говорит о том, что замещения железа на кобальт не произошло в процессе роста.

Для решения кристаллической структуры и определения фазового состава в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ использовался рентгеновский монокристалльный дифрактометр Bruker SMART APEX II. Измерения проводились при комнатной температуре. Для ориентации полученных образцов вдоль кристал-

лографических осей использовался дифрактометр Лауэ (Photonic Science). Мессбауэровские спектры исследуемых образцов получены на спектрометре MC-1104Ем в геометрии пропускания с радиоактивным источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ при температуре 300 К. Для измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности выращенных монокристаллов в температурном диапазоне 4.2–350 К использовалась установка PPMS-6000 (Quantum Design). Высокотемпературные измерения намагниченности (350–1000 К) проводились на вибрационном магнитометре LakeShore Cryotronics VSM-8604. После циклирования по температуре до 1000 К отдельно проверялась повторяемость характерных температур (значения температур Нееля и спин-переориентационного перехода), а также величины намагниченности. Оказалось, что все измерения полностью повторяемы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Структурная характеристика

Для проверки качества всех выращенных монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и их ориентации вдоль трех кристаллографических осей использовался метод Лауэ. В качестве примера на рис. 1 приведе-

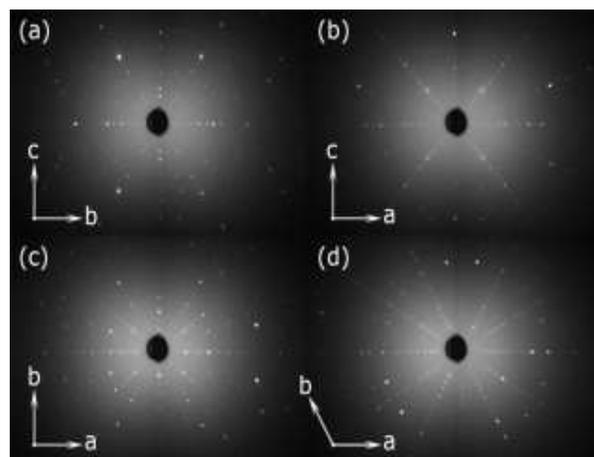


Рис. 1. Лауэграммы образца $\text{HoFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ вдоль различных кристаллографических направлений (a , b , c) и образца $\text{HoFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ вдоль оси шестого порядка кристалла (d)

ны лауэграммы образца с $x = 0.3$ вдоль различных кристаллографических направлений (рис. 1*a, b, c*) и образца с $x = 0.8$ (рис. 1*d*). Наличие резких и симметричных по форме пиков и отсутствие дублирования говорит о высоком качестве полученных кристаллов. Кроме этого, для образца с $x = 0.3$

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	5.6029(5)	7.6151(7)	5.2921(5)	225.80(5)
0.05	5.6133(3)	7.6102(5)	5.2885(3)	225.92(2)
0.1	5.6201(5)	7.5990(4)	5.2840(3)	225.66(2)
0.2	5.6425(3)	7.5801(4)	5.2864(3)	226.10(2)
0.3	5.6608(3)	7.5551(3)	5.2826(2)	225.93(2)
0.4	5.6911(4)	7.5411(5)	5.2840(4)	226.77(3)
0.5	5.7065(3)	7.5080(4)	5.2779(3)	226.73(3)
0.6	5.7085(3)	7.5029(3)	5.2768(2)	226.01(2)
0.7	5.7385(3)	7.4688(4)	5.2728(3)	225.99(3)

рефлексы соответствуют пространственной группе $Pnma$ (№62), тогда как для образца с $x = 0.8$ лауэграмма соответствует пространственной группе $P63cm$ (№185). Таким образом, при замещении железа на марганец в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при концентрациях $0.7 < x < 0.8$ наблюдается граница раздела фаз между орторомбической и гексагональной модификациями в твердом растворе $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Отметим, что монокристалл с $x = 1$ («чистый» HoMnO_3) может быть получен в орторомбической модификации раствор-расплавным методом [38], который позволяет существенно понизить температуру расплава, однако при использовании метода оптической зонной плавки удается получить только гексагональную модификацию HoMnO_3 [39]. На основе полученных данных о фазовой границе в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ далее в работе приводятся результаты исследования монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в орторомбической модификации ($x < 0.7$), выращенных при одинаковых условиях методом зонной плавки.

Из результатов монокристалльного рентгеноструктурного анализа также было установлено, что все монокристаллы $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x < 0.7$) являются орторомбическими с пространственной группой $Pnma$; данная установка является стандартной. В некоторых работах других авторов использовалась установка с пространственной группой симметрии $Pbnm$. Переход от одной установки к другой можно описать следующим образом: $a, b, c (Pnma) \rightarrow b, c, a (Pbnm)$. Параметры ячейки и длины связей представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что при изовалентном замещении железа на марганец в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x < 0.7$) наблюдается линейное изменение параметров ячейки во всем диапазоне концентраций. При этом параметр a линейно увеличивается, b умень-

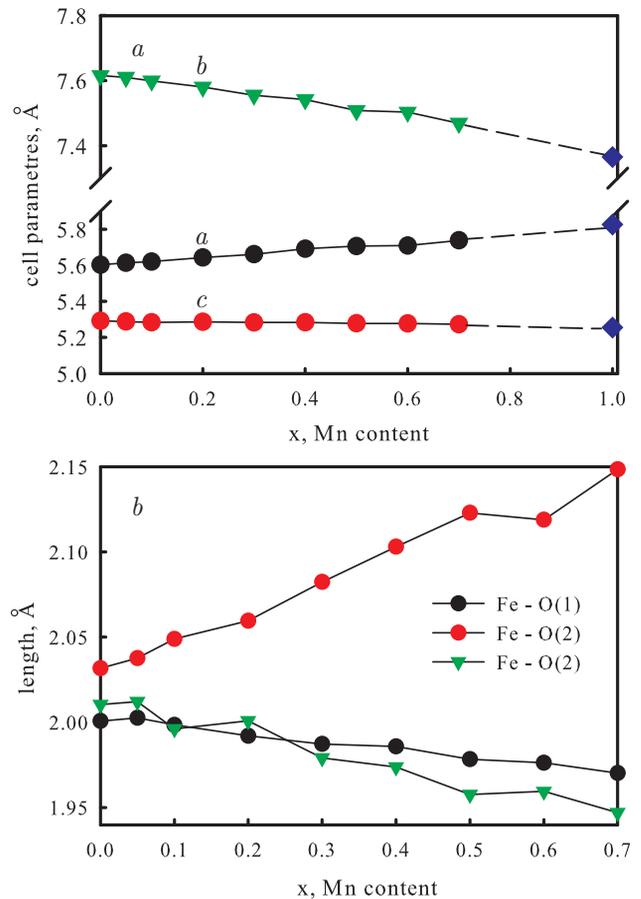


Рис. 2. (В цвете онлайн) *a* — Изменение параметров ячейки a, b, c в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в зависимости от концентрации марганца. Синие ромбы — значения параметров ячейки для кристалла HoMnO_3 из работы [38]. *b* — Концентрационная зависимость длин связей Fe–O(1) и Fe–O(2) в железо-кислородном октаэдре в зависимости от содержания марганца

шается, а параметр c уменьшается незначительно; объем элементарной ячейки при этом остается практически неизменным. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость длин связей Fe–O(1) и Fe–O(2) в железо-кислородном октаэдре. Видно, что при увеличении x октаэдр сжимается вдоль направления b , а наибольшие изменения наблюдаются в плоскости октаэдра, близкой к плоскости ac , где наблюдается значительное удлинение связи Fe–O(2). Используя результаты монокристаллической рентгеновской дифракции, можно определить направление главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) V_{zz} , которое обычно определяет направление главной оси в октаэдре. Значение V_{zz} можно найти из данных рентгеновской дифракции по известным длинам связей и углам в октаэдрическом окружении железа в приближении бли-

жайших соседей [37], используя выражение

$$V_{zz} = \sum 2e \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}, \quad (1)$$

где θ — угол между этой осью и направлением на соседний ион кислорода, e — заряд электрона, r — расстояние металл–кислород. При расчете проверяются все возможные направления оси ГЭП в локальном окружении катиона, после чего главная компонента тензора ГЭП выбирается из условия $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$.

Таблица 2. Расстояния металл–кислород (в ангстремах) в зависимости от концентрации Mn

x	M–O1(4c)	M–O2(8d)	M–O2(8d)
0.0	2.001	2.011	2.032
0.05	2.003	2.012	2.038
0.1	1.998	1.996	2.049
0.2	1.992	2.001	2.060
0.3	1.987	1.979	2.082
0.4	1.986	1.974	2.103

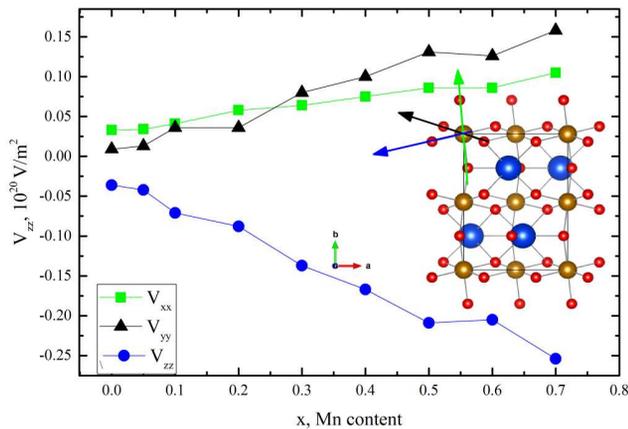


Рис. 3. (В цвете онлайн) Значение компонент тензора ГЭП в зависимости от концентрации Mn в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. На вставке показаны направления всех компонент вектора ГЭП относительно кристаллографических осей

Результаты расчета по всем возможным направлениям для всех образцов приведены в табл. 2 и на рис. 3. Таким образом, мы определяем направление главной компоненты тензора ГЭП относительно кристаллографических осей в кристалле, которое показано на вставке синим цветом. Длина химической связи в этом направлении превышает длины химических связей в двух других направлениях. Таким образом, кислородный октаэдр имеет вытянутую форму.

3.2. Эффект Мессбауэра

Образцы для исследования эффекта Мессбауэра готовились путем перетирания монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.4$) до состояния порошка. Полученный порошок с навеской 5–10 мг/см² по содержанию железа прессовался в алюминиевой фольге диаметром 20 мм. Обработка была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образцах с помощью расчета распределений вероятностей сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр. На следующем этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

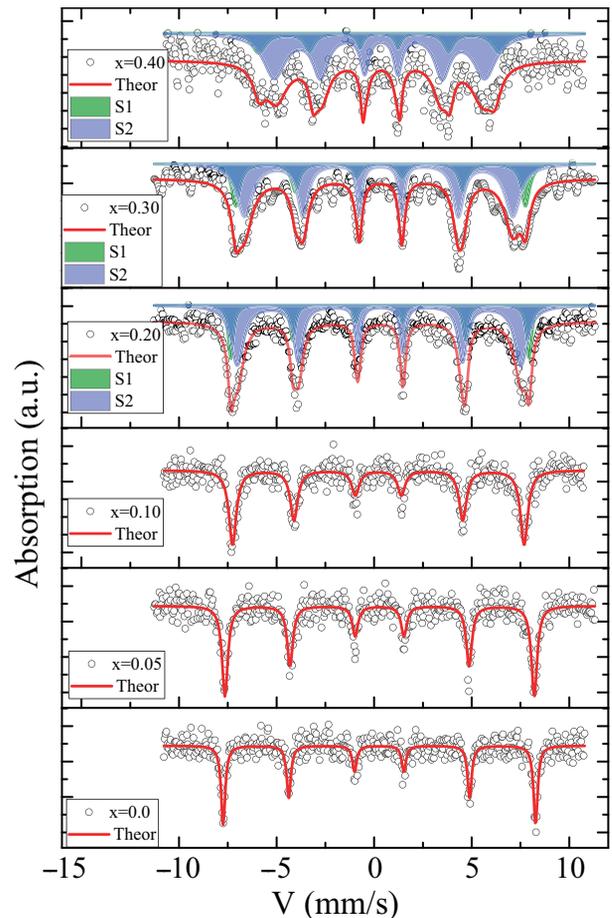


Рис. 4. (В цвете онлайн) Мессбауэровские спектры образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$). Результат обработки показан сплошной линией. Закрашенные области показывают парциальные составляющие в спектрах

Полученные спектры приведены на рис. 4. Они представляют собой полностью разрешенные зема-

Таблица 3. Мессбауэровские параметры при 300 К (δ — химический изомерный сдвиг относительно α -Fe, H_{hf} — сверхтонкое поле на ядрах железа, Δ — квадрупольное расщепление, W — ширина мессбауэровской линии на полувысоте, dH — уширение мессбауэровской линии из-за неоднородности магнитного окружения, A — относительная заселенность позиции)

	δ , ± 0.005 мм/с	H_{hf} , ± 5 кЭ	Δ , ± 0.02 мм/с	W , ± 0.03 мм/с	dH , ± 0.03 мм/с	A , ± 0.03 усл. ед.
HoFeO ₃						
S1	0.387	498	0.02	0.26	0	1.0
$x = 0.05$						
S1	0.374	492	0.00	0.20	0.20	1.0
$x = 0.10$						
S1	0.382	465	-0.00	0.46	0	1.0
$x = 0.20$						
S1	0.402	452	-0.14	0.25	0.54	0.73
S2	0.388	475	0.08	0.33	0	0.27
$x = 0.30$						
S1	0.368	409	-0.19	0.21	0.73	0.70
S2	0.388	441	0.12	0.51	0	0.30
$x = 0.40$						
S1	0.427	335	-0.20	0.37	0.98	0.75
S2	0.361	383	0.08	0.31	0.58	0.25

новские секстеты S1 и S2. Результаты математической обработки спектров приведены в табл. 3. Величина химического сдвига δ для всех образцов относительно α -Fe указывает на зарядовое состояние 3+ высокоспиновых катионов железа в октаэдрическом окружении, что соответствует кристаллической структуре ортоферритов и предыдущим мессбауэровским результатам [40, 41]. С ростом замещения катионами Mn³⁺ до $x = 0.20$ наблюдается появление дополнительной позиции железа, которой соответствует секстет с большим сверхтонким полем. Доля этого секстета увеличивается скачком и в интервале $x = 0.20-0.40$ практически не изменяется, что может указывать на то, что катионы марганца занимают определенные позиции в решетке при указанных концентрациях. Косвенно это подтверждается наличием двух характерных участков на концентрационной зависимости среднего значения сверхтонкого поля на ядрах железа, которая сохраняет монотонный характер (рис. 5).

Обратим внимание на зависимость квадрупольного сдвига Δ основного секстета от концентрации марганца в кристаллической структуре монокристалла HoFe_{1-x}Mn_xO₃, которая показана на рис. 6.

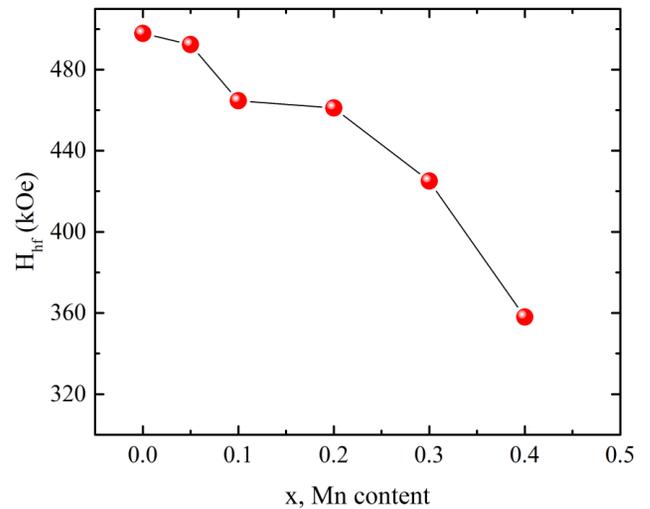


Рис. 5. Концентрационная зависимость среднего значения сверхтонкого поля на ядрах железа в HoFe_{1-x}Mn_xO₃

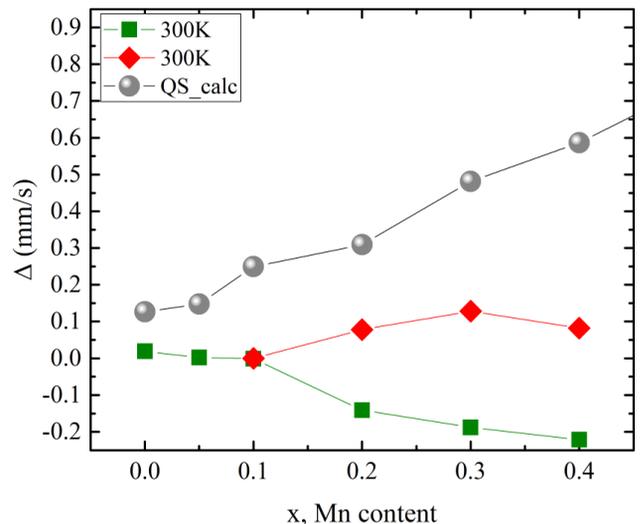


Рис. 6. (В цвете онлайн) Концентрационная зависимость квадрупольного сдвига Δ в HoFe_{1-x}Mn_xO₃ ($0 < x < 0.4$). Круглыми символами показаны расчетные значения квадрупольного сдвига по данным рентгеновской дифракции

Эта зависимость демонстрирует монотонное уменьшение квадрупольного сдвига с ростом содержания Mn в образцах. При этом мы отмечаем изменение знака Δ при содержании Mn $x = 0.20$ для секстета с большей площадью. Это может быть связано с действием одноионной анизотропии катионов марганца, которая вносит серьезный вклад в формирование тензора ГЭП. Что касается поведения квадрупольного сдвига второго секстета, то его знак сохраняется во всем диапазоне концентраций, а значение меняется незначительно при росте степени замещения.

Квадрупольный сдвиг мессбауэровского спектра имеет два источника: 1) вклад от локальных иска-

жений кристаллической решетки и 2) вклад от взаимного направления векторов \mathbf{V}_{zz} и \mathbf{H}_{hf} . Первый определяет решеточный вклад в величину квадрупольного расщепления в парамагнитном состоянии, которое можно с учетом эффекта антиэкранирования Штернхеймера [42, 43] определить в виде

$$QS = (1 - \gamma_\infty) \frac{1}{2} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

В этом выражении $\gamma_\infty = -9.44$ — фактор антиэкранирования Штернхеймера для сферически-симметричного катиона Fe^{3+} [44], Q — ядерный квадрупольный момент ^{57}Fe , $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ — параметр асимметрии, описывающий отклонение от осевой симметрии.

В нашем случае изменение локальных искажений при замещении учтено в величине параметра V_{zz} , который вычислен из рентгеноструктурных данных. Стоит отметить, что использованный подход не учитывает ковалентного вклада электронов химической связи в величину квадрупольного расщепления. Однако этим вкладом для катиона Fe^{3+} в нашем случае можно пренебречь. Расчетные данные показаны символами на рис. 6. Для образца HoFeO_3 расчетное значение Δ составляет 0.13 мВ при экспериментальной величине 0.30 мВ в парамагнитном состоянии по данным работы [40]. Полученное расхождение с экспериментом мы связываем с валентным вкладом.

3.3. Магнитные измерения

Для выяснения влияния замещения марганца на магнитные свойства $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности, $M(T)$ и $M(H)$. На рис. 7 представлены результаты измерений зависимостей $M(T)$, магнитное поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Видно, что при увеличении концентрации марганца температура спин-переориентационного перехода T_{SR} монотонно сдвигается в область высоких температур. Для незамененного образца HoFeO_3 имеем $T_{SR} \approx 58$ К, тогда как $T_{SR} = 294$ К для образца с $x = 0.4$, т. е. T_{SR} находится в области комнатных температур. При этом величина намагниченности M , определяющаяся слабым ферромагнитным моментом из-за скоса антиферромагнитных подрешеток железа, плавно уменьшается с увеличением концентрации Mn (рис. 7a).

Также при увеличении концентрации марганца происходит монотонное уменьшение температуры Нееля T_N в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (рис. 7b,c,e) от $T_N = 672$ К для HoFeO_3 до $T_N = 125$ К для $x = 0.7$. Пример определения T_N для образцов с $x = 0.5$,

0.6, 0.7 приведен на рис. 7d (для $x = 0.5$ имеем $T_N = 300$ К). Значения T_N для всех образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ представлены на фазовой диаграмме (рис. 7e). Величина температуры Нееля для $x = 1$ (HoMnO_3) получена в работе [39]. Видно, что в области концентраций $x \approx 0.5$ на зависимости $T_N(x)$ наблюдается перегиб, который может быть связан с изменением доминирующего антиферромагнитного взаимодействия Fe–O–Fe на Mn–O–Mn. Кроме этого, область концентраций $x = 0.4-0.5$ является предельной, при которой спин-переориентационный переход еще имеет место. Далее с повышением концентрации марганца температура T_N становится ниже T_{SR} , что соответствует фазовому переходу из парамагнитного в антиферромагнитное состояние без дальнейших ориентационных переходов. Также на рис. 7e сплошной красной линией представлена зависимость температуры T_{SR} для различных концентраций марганца рассчитанная по формуле [32]

$$T_{SR}(x) = \frac{1}{k'} \lg \frac{x}{x_c}, \quad (3)$$

где k' — положительная константа, связанная с полем анизотропии второго порядка в плоскостях **ba**, **bc**, **ca**, а x_c характеризует критическую концентрацию, при которой возникает переход в состояние коллинеарного антиферромагнетика (фаза $G_x C_y A_z$). В данной работе рассматривалось изменение констант анизотропии второго порядка, ответственных за температуру спин-переориентационного перехода, при изменении концентрации кобальта в ортоферритах эрбия, гольмия и диспрозия. По нашему мнению, данный формализм [32] может быть успешно применен для описания изменения $T_{SR}(x)$ в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Ранее формула (3) успешно использовалась в работах [19–21].

Известно, что в незамененном соединении HoFeO_3 при спин-переориентационном переходе происходит спонтанный разворот слабого ферромагнитного момента на 90° из направления **b** в **c** в кристалле (для пространственной группы $Pnma$) из фазы $A_x F_y G_z$ в $C_x G_y F_z$ (рис. 8). При этом данный переход является фазовым переходом второго рода [3] (A, C, G — векторы типов антиферромагнитных структур [3], F — ферромагнитной; для ортоферритов основным типом параметра порядка является G -тип антиферромагнетизма с $|G| \gg |F|, |A|, |C|$). Ширина перехода по температуре для HoFeO_3 составляет примерно 10 К, при этом температурного гистерезиса не наблюдается. Следует также упомянуть, что согласно предыдущим работам [45, 46] в чистом HoFeO_3 спиновая переори-

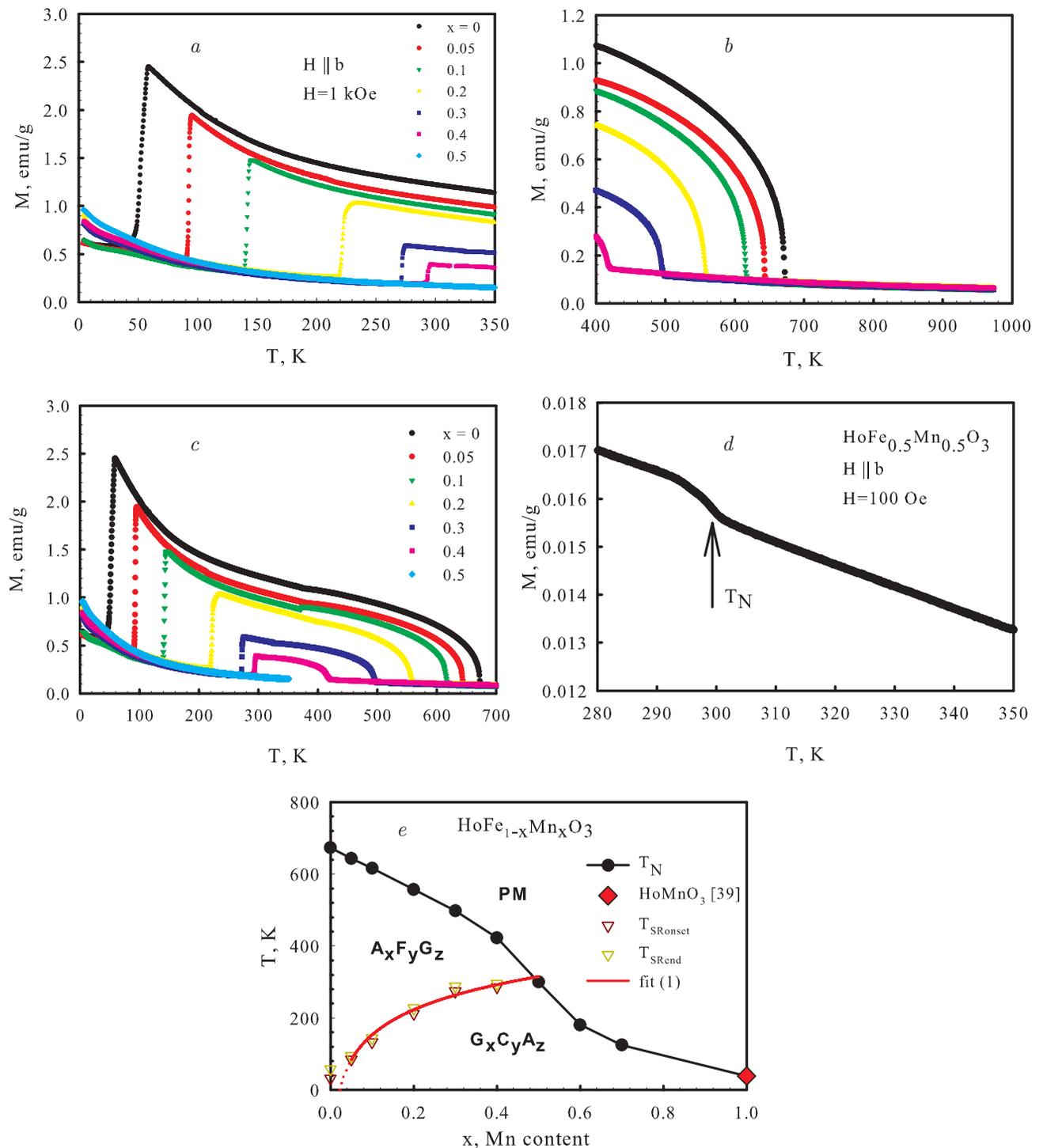


Рис. 7. (В цвете онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, измеренные при внешнем магнитном поле $H = 1$ кЭ параллельно оси b кристаллов в температурных диапазонах 4.2–350 К (а) и 400–1000 К (b) и во всем интервале температур 4.2–1000 К (c). d — Пример зависимости $M(T)$ образца $\text{HoFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ для определения температуры Нееля T_N для больших концентраций марганца. e — Магнитная фазовая диаграмма $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, на которой приведены значения температур Нееля T_N , а также температур начала (onset) и конца (end) спин-ориентационного перехода в зависимости от концентрации марганца. Сплошная красная линия — результаты подгонки зависимости $T_{\text{SR}}(x)$ с помощью выражения (3)

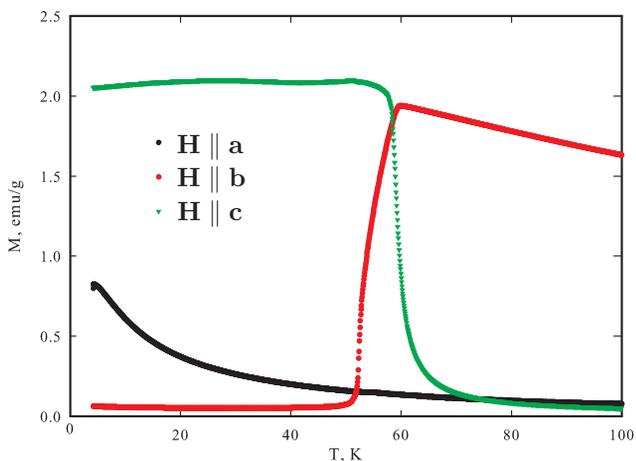


Рис. 8. (В цвете онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для HoFeO_3 , измеренные в поле $H = 100$ Э вдоль различных кристаллографических осей

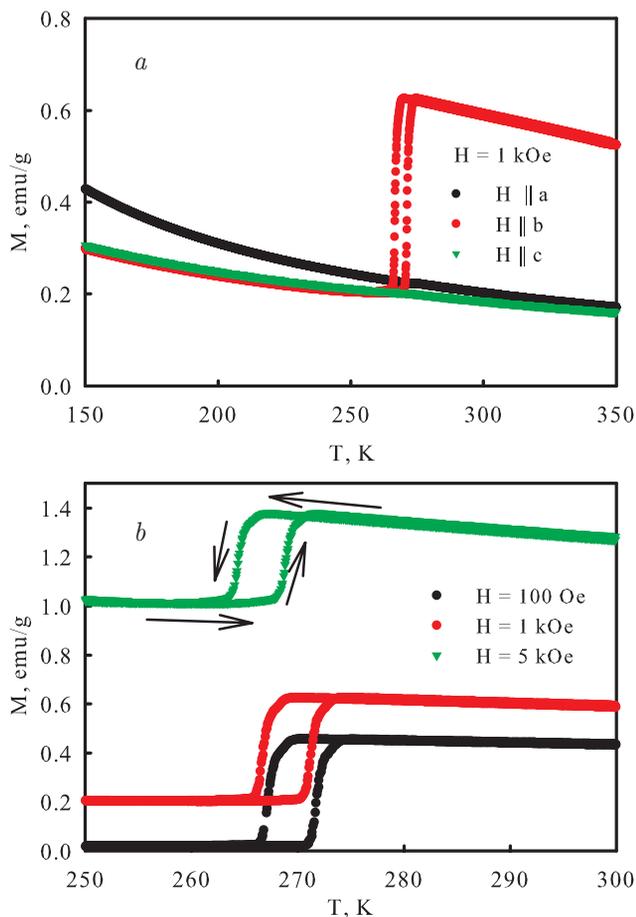


Рис. 9. (В цвете онлайн) *a* — Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для монокристалла $\text{HoFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ в области спин-переориентационного перехода. *b* — Зависимости $M(T)$, измеренные при различных значениях приложенного магнитного поля $H \parallel b$ в режимах охлаждения и нагрева

ентация между состояниями $A_xF_yG_z$ и $C_xG_yF_z$ (для пространственной группы $Pnma$) происходит более сложным образом в виде трех фазовых переходов: сначала основной вектор антиферромагнетизма \mathbf{G} отклоняется от c - к b -оси в плоскости bc , затем, не доходя до b -оси, скачком переориентируется в плоскость ab и в ней уже поворачивается до конечного состояния вдоль b -оси. В магнитных свойствах обычно проявляется только первая часть (вращение в плоскости bc) этой сложной переориентации, а остальная наблюдается с помощью измерений магнитоупругих свойств и магнитного резонанса.

Совершенно иная картина наблюдается для замещенных образцов. Во-первых, ширина спин-переориентационного перехода для замещенных образцов составляет 4–5 К, как представлено на рис. 7*a,c*, где приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в режиме отогрева. На рис. 9 представлены зависимости $M(T)$ для образца $\text{HoFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$, измеренные в различных магнитных полях и в различных конфигурациях приложенного магнитного поля. На рис. 9*a* видно, что в случае замещенного образца характер спин-переориентационного перехода кардинально изменился. Если для незамещенного HoFeO_3 реализуется переход из фазы $A_xF_yG_z$ в $C_xG_yF_z$ с изменением направления слабого ферромагнитного момента, то в случае $\text{HoFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ ниже температуры T_{SR} наблюдается скомпенсированная антиферромагнитная фаза от подрешетки железа и марганца. Намагниченность в этом случае определяется только парамагнитным анизотропным вкладом от гольмия, что видно из зависимостей $M(T)$ (рис. 9*a*), измеренных вдоль различных кристаллографических осей. Также нужно отметить, что при циклировании по температуре на зависимостях $M(T)$, измеренных вдоль направления b в различных магнитных полях (рис. 9*b*), наблюдается гистерезис в области спин-переориентационного перехода, ширина которого не зависит от приложенного магнитного поля (до 5 кЭ) и составляет примерно 5 К. Также на рис. 9*b* видно, что приложенное магнитное поле слабо влияет на положение T_{SR} по температуре, начало перехода смещается на 2 К в область низких температур в поле $H = 5$ кЭ, «размытие» перехода при этом не наблюдается. Точно такое же поведение зависимостей $M(T)$ наблюдается для всех замещенных образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, которые различаются только температурой спин-переориентационного перехода.

На рис. 10 приведены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для образца $\text{HoFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$

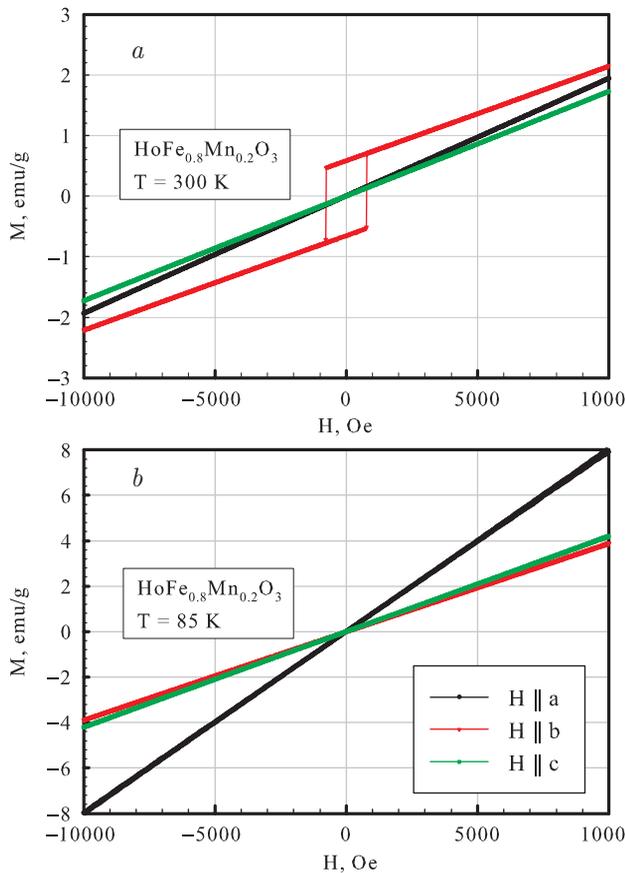


Рис. 10. (В цвете онлайн) Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{HoFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, полученные при $T = 300, 85 \text{ K}$

при температурах выше и ниже температуры спин-переориентационного перехода T_{SR} вдоль трех кристаллографических осей. Видно, что ферромагнитный гистерезис на кривой $M(H)$ наблюдается только вдоль направления **b** при $T > T_{SR}$, что соответствует магнитной фазе $A_xF_yG_z$ (рис. 10a). При $T < T_{SR}$ все зависимости $M(H)$ линейны, что соответствует вкладу от коллинеарной антиферромагнитной структуры (фаза $G_xC_yA_z$) без ферромагнитной компоненты. Подобное поведение зависимостей $M(H)$ также наблюдалось нами для всех замещенных образцов.

На рис. 11 представлены зависимости $M(H)$, измеренные при $T = 300 \text{ K}$ для всех образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, а также значения остаточной намагниченности при $H = 0 \text{ Э}$ и коэрцитивной силы H_{sw} (или поля переключения). «Переключение» намагниченности с нижней ветки на верхнюю происходит в пренебрежимо малом диапазоне полей, что говорит о том, что в образце присутствует только один магнитный домен. Для всех замещенных

образцов при $T = 300 \text{ K}$ присутствует ферромагнитная компонента намагниченности только вдоль направления **b**. При изменении концентрации марганца в образцах появляется возможность плавного варьирования величиной как намагниченности, так и коэрцитивной силы, что может оказаться перспективным для практического использования данной серии монокристаллов в области комнатных температур.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа поведения зависимостей $M(T)$ можно заключить, что в замещенных марганцем ортоферритах гольмия спин-переориентационный переход относится к фазовому переходу первого рода [3] и определяет изменение магнитного состояния из области слабого ферромагнетизма (фаза $A_xF_yG_z$, магнитный момент вдоль направления **b** кристалла) в область полностью скомпенсированного антиферромагнетика (фаза $G_xC_yA_z$). Подобное изменение характера фазового перехода для соединения $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ наблюдалось в работе [19], где такой вывод был сделан на основании анализа данных порошковой нейтронской дифракции. Также изменение магнитной конфигурации от $A_xF_yG_z \rightarrow C_xG_yF_z$ к $A_xF_yG_z \rightarrow G_xC_yA_z$ наблюдалось для соединения $\text{TbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в работе [18], где также использовалась дифракция нейтронов для определения типа магнитного упорядочения. В настоящей работе мы получили аналогичные результаты, основываясь на детальном анализе температурных и полевых зависимостей намагниченности. В то же время остаются открытыми некоторые вопросы магнитного поведения рассматриваемой системы.

До сих пор не уделено внимания механизму и причинам значительного увеличения температуры магнитного спин-переориентационного перехода в системе $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Анализ причин роста температуры спин-переориентационного перехода можно провести, основываясь на данных эффекта Мессбауэра. Поскольку в результате замещения части катионов железа происходит изменение орбитального момента на узлах, замещение будет приводить и к изменению величины спин-орбитальной связи. В итоге будет происходить отклонение направления магнитного момента от оси квантования. Это приведет к изменению взаимной ориентацией между ГЭП \mathbf{V}_{zz} и вектором сверхтонкого поля \mathbf{H}_{hf} на ядрах железа. Для случая аксиальной симметрии это изменение описывается следующей зависимостью квадрату-

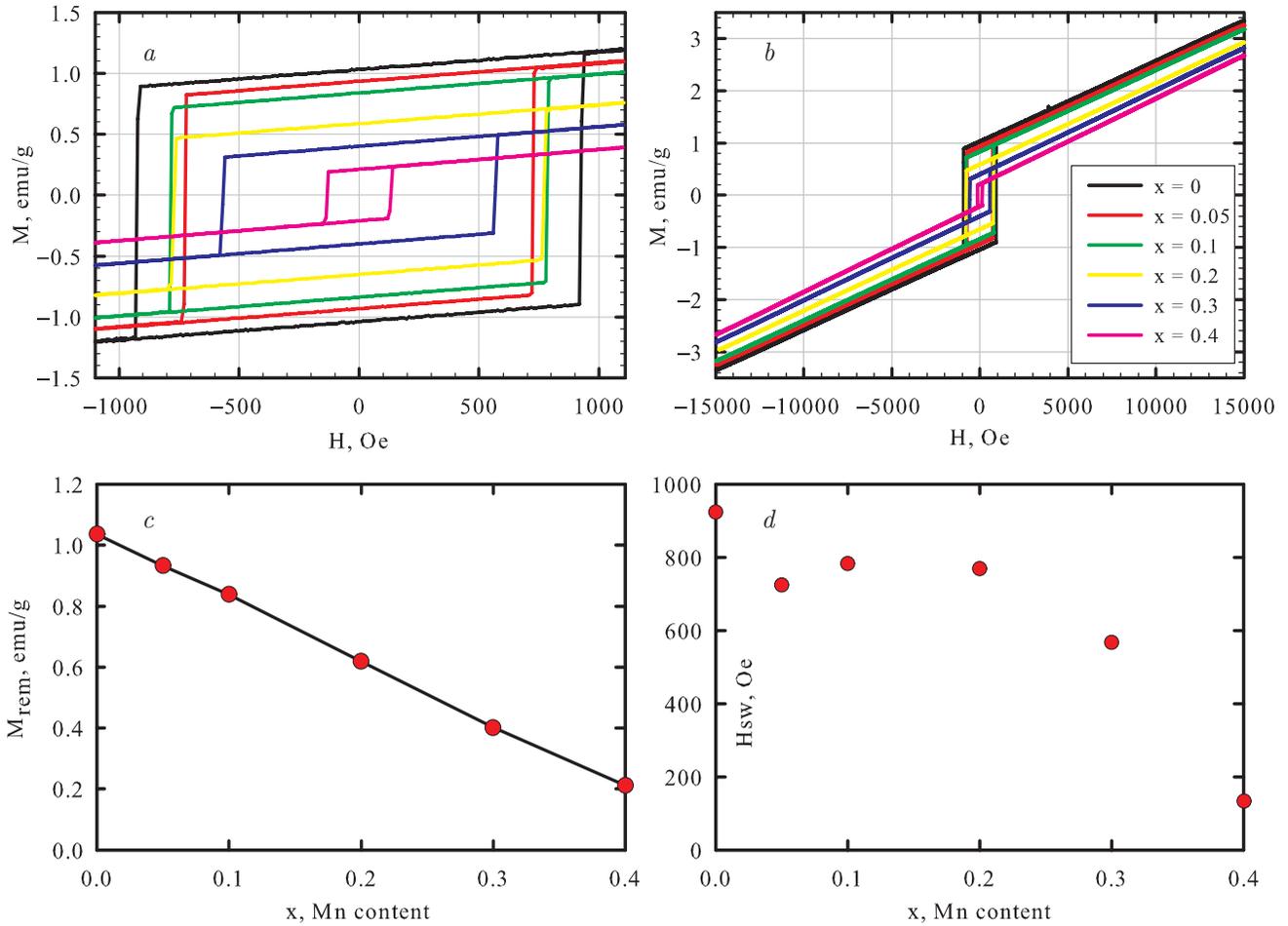


Рис. 11. (В цвете онлайн) Зависимости $M(H)$ при $T = 300$ К для серии образцов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (a, b), а также значения величины остаточной намагниченности при $H = 0$ (c) и поля переключения (d) в зависимости от содержания марганца

полного сдвига (2) [37, 47]:

$$\Delta = \frac{e^2}{4} Q V_{zz} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (4)$$

Здесь $Q = 0.21 \cdot 10^{-24} \text{ см}^{-2}$ — квадрупольный момент ядра. По данным магнитных измерений достоверно показано, что температура спин-переориентационного перехода в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ сильно зависит от степени замещения. При этом кристаллическая структура сохраняется, поэтому можно считать, что квадрупольный момент ядра не изменяется. Это позволяет оценить концентрационную зависимость величины угла θ при замещении, основываясь на экспериментальных данных мессбауэровской спектроскопии и выражении (2).

Таким образом, с учетом полученных по данным рентгеновской дифракции значений V_{zz} мы можем оценить изменение взаимной ориентации векторов \mathbf{V}_{zz} и \mathbf{H}_{hf} при замещении, которое изображено на рис. 12. Этот рисунок наглядно показывает, что ве-

личина угла резко изменяется при концентрации Mn $x = 0.20$. Учитывая известное направление вектора \mathbf{V}_{zz} (см. рис. 3), мы можем показать, что направление магнитного момента (противоположно \mathbf{H}_{hf}) становится ближе к плоскости \mathbf{ac} кристалла при замещении на Mn (рис. 12). Для объяснения механизма смены типа спиновой переориентации при легировании марганцем можно рассмотреть также вклад ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в одноионную анизотропию. В орторомбических манганитах (LaMnO_3 , PrMnO_3 , NdMnO_3) [48, 49] она стабилизирует ориентацию спинов Mn^{3+} вдоль оси в слабоферромагнитной структуре $A_x F_y G_z$, где основным параметром порядка, в отличие от ортоферритов, является A-тип. Наличие такой анизотропии ионов Mn^{3+} , обменно связанных со спинами Fe^{3+} , должно способствовать ориентации последних вдоль оси в антиферромагнитной структуре $G_x C_y A_z$ замещенных составов. Этот механизм стабилизации антиферромагнитной структуры $G_x C_y A_z$ должен работать и для других составов Mn-замещенных ортоферритов.

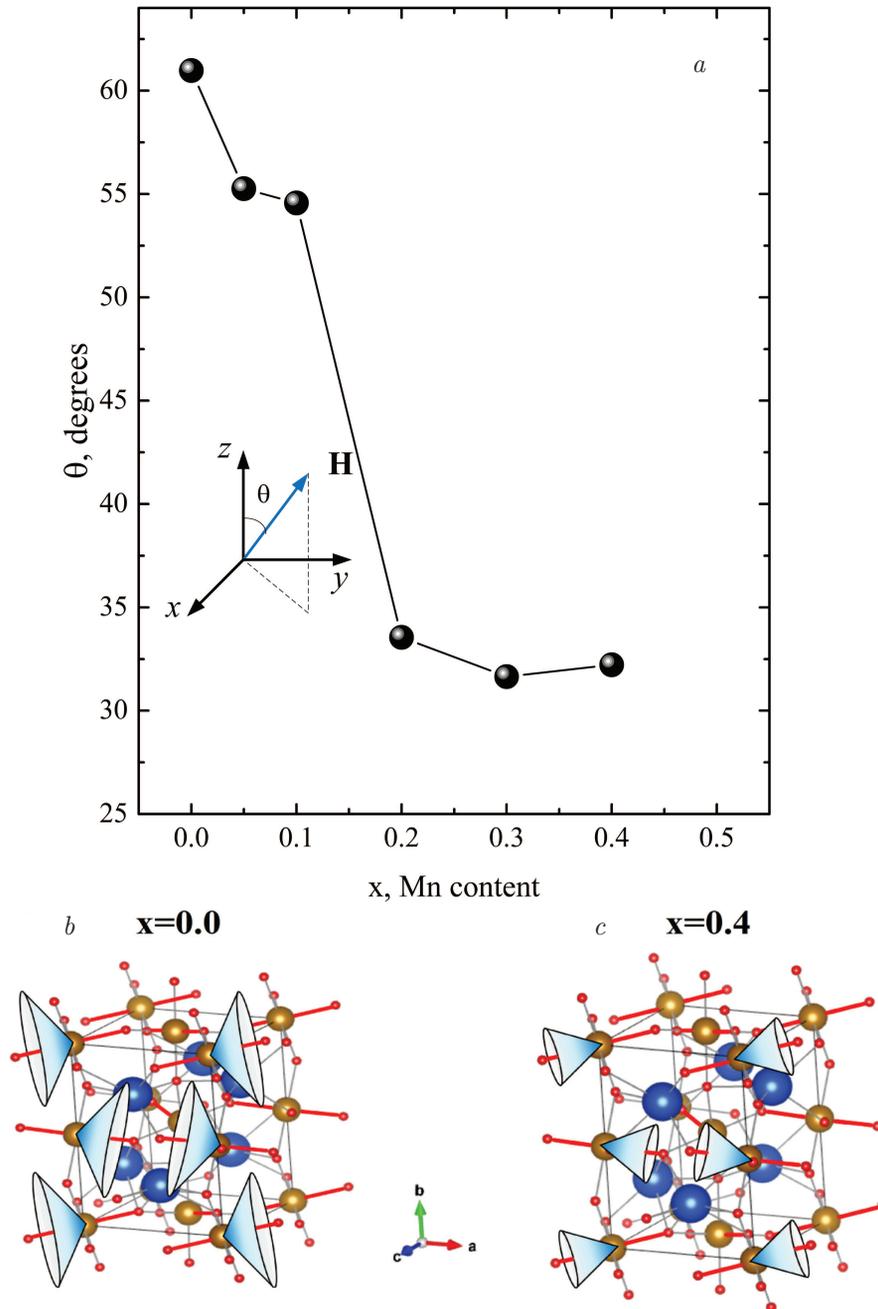


Рис. 12. (В цвете онлайн) *a* — Зависимость изменения угла взаимного расположения векторов главной компоненты ГЭП и сверхтонкого поля на ядрах железа. *b, c* — Схематичное расположение векторов сверхтонкого поля (по поверхности конуса) и вектора \mathbf{V}_{zz} (красные жирные линии) для двух концентраций

В работе [19] рассматривалось аналогичное замещение в образцах $\text{TbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Анализируя изменения косвенного обмена в этой системе, авторы отмечают, что при замещении Mn изменяется орбитальная компонента магнитного момента, которая ответственна за формирование магнитной структуры. С учетом наших результатов, полученных с помощью эффекта Мессбауэра, мы можем заключить, что изменение взаимной ориентации векторов \mathbf{V}_{zz}

и \mathbf{H}_{hf} при замещении происходит в результате действия эффекта Яна – Теллера. Это приводит к повороту магнитного момента как на катионах Mn, так и на катионах Fe и к уменьшению значения слабого ферромагнитного момента вдоль направления \mathbf{b} кристалла. Такой поворот магнитных моментов подсистемы 3d-катионов в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ может объяснить увеличение температуры спин-переориентационного перехода.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен рост серии монокристаллов $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ во всей области концентраций замещающего элемента (Mn) методом оптической зонной плавки. Установлено, что в области концентраций $0.7 < x < 0.8$ наблюдается структурный переход от ромбической ($x < 0.7$) к гексагональной модификации $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Для ромбической модификации $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ проведены магнитные измерения, которые показали, что температура спин-переориентационного перехода T_{SR} значительно увеличивается при увеличении концентрации марганца, и для образца с $x = 0.4$ значение T_{SR} достигает комнатных температур, что важно для практического использования таких замещенных ортоферритов.

Из анализа магнитных измерений установлено, что во всех замещенных образцах спин-переориентационный переход реализуется в виде фазового перехода первого рода из фазы $A_xF_yG_z \rightarrow G_xC_yA_z$ при понижении температуры, тогда как для исходного образца HoFeO_3 такой переход является переходом второго рода из фазы $A_xF_yG_z \rightarrow C_xG_yF_z$.

Увеличение температуры спин-переориентационного перехода можно объяснить уменьшением величины косвенного обмена Fe–O–Fe при замещении железа на марганец, что было экспериментально установлено при исследовании эффекта Мессбауэра.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10026, <https://rscf.ru/project/23-22-10026/>, Красноярского краевого фонда науки. Исследование магнитных и структурных свойств были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. White, *Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites*, J. Appl. Phys. **40**, 1061 (1969).
2. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, И. Б. Крынецкий. *О новых ориентационных переходах в ортоферритах, индуцированных внешним полем*, ЖЭТФ **67**, 1974 (1975).
3. К. Белов, А. Звездин, А. Кадомцева, Р. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
4. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. А. Мухин, *Магнитные фазовые переходы в ортоферрите тербия*, ЖЭТФ **76**, 1100 (1979).
5. A. Podlesnyak, S. Nikitin, and G. Ehlers, *Low-Energy Spin Dynamics in Rare-Earth Perovskite Oxides*, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 403001 (2021).
6. Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Composite Domain Walls in a Multiferroic Perovskite Ferrite*, Nature Mater. **8**, 558 (2009).
7. A. Kimel, A. Kirilyuk, P. Usachev, R. Pisarev, A. Balbashov, and T. Rasing, *Ultrafast Non-Thermal Control of Magnetization by Instantaneous Photomagnetic Pulses*, Nature **435**, 655 (2005).
8. J. De Jong, A. Kimel, R. Pisarev, A. Kirilyuk, and T. Rasing, *Laser-Induced Ultrafast Spin Dynamics in ErFeO_3* , Phys. Rev. B **84**, 104421 (2011).
9. J. Jiang, Z. Jin, G. Song, X. Lin, G. Ma, and S. Cao, *Dynamical Spin Reorientation Transition in NdFeO_3 Single Crystal Observed With Polarized Terahertz Time Domain Spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **103**, 062403 (2013).
10. S. Artyukhin, M. Mostovoy, N. P. Jensen, D. Le, K. Prokes, V. G. De Paula, H. N. Bordallo, A. Maljuk, S. Landsgesell, H. Ryll et al., *Solitonic Lattice and Yukawa Forces in the Rare-Earth Orthoferrite TbFeO_3* , Nature Mater. **11**, 694 (2012).
11. S. E. Nikitin, L. Wu, A. S. Sefat, K. A. Shaykhtudinov, Z. Lu, S. Meng, E. V. Pomjakushina, K. Conder, G. Ehlers, M. D. Lumsden et al., *Decoupled Spin Dynamics in the Rare-Earth Orthoferrite YbFeO_3 : Evolution of Magnetic Excitations Through the Spin-Reorientation Transition*, Phys. Rev. B **98**, 064424 (2018).
12. K. Saito, A. Sato, A. Bhattacharjee, and M. Sorai, *High-Precision Detection of the Heat-Capacity Anomaly Due to Spin Reorientation in TmFeO_3 and HoFeO_3* , Sol. St. Comm. **120**, 129 (2001).
13. A. Ovsianikov, O. Usmanov, I. Zobkalo, V. Hutanu, S. Barilo, N. Liubachko, K. Shaykhtudinov, K. Y. Terentjev, S. Semenov, T. Chatterji et al., *Magnetic Phase Diagram of HoFeO_3 by Neutron Diffraction*, J. Magn. Magn. Mater. **557**, 169431 (2022).
14. J. Leake, G. Shirane, and J. Remeika, *The Magnetic Structure of Thulium Orthoferrite, TmFeO_3* , Sol. St. Comm. **6**, 15 (1968).
15. S. Skorobogatov, K. Shaykhtudinov, D. Balaev, M. Pavlovskii, A. Krasikov, and K. Y. Terentjev, *Spin Dynamics and Exchange Interaction in Orthoferrite TbFeO_3 With Non-Kramers Rare-Earth Ion*, Phys. Rev. B **106**, 184404 (2022).

16. S. Cao, H. Zhao, B. Kang, J. Zhang, and W. Ren, *Temperature Induced Spin Switching in SmFeO₃ Single Crystal*, Sci. Reps. **4**, 5960 (2014).
17. I. Dzyaloshinsky, *A Thermodynamic Theory of «Weak» Ferromagnetism of Antiferromagnetics*, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 241 (1958).
18. T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
19. Y. Fang, Y. Yang, X. Liu, J. Kang, L. Hao, X. Chen, L. Xie, G. Sun, V. Chandragiri, C.-W. Wang et al., *Observation of Re-Entrant Spin Reorientation in TbFeO_{1-x}Mn_xO₃*, Sci. Rep. **6**, 33448 (2016).
20. J. Kang, Y. Yang, X. Qian, K. Xu, X. Cui, Y. Fang, V. Chandragiri, B. Kang, B. Chen, A. Stroppa et al., *Spin-Reorientation Magnetic Transitions in Mn-Doped SmFeO₃*, IUCrJ **4**, 598 (2017).
21. W. Fan, H. Chen, G. Zhao, X. Ma, R. Chakaravathy, B. Kang, W. Lu, W. Ren, J. Zhang, and S. Cao, *Thermal Control Magnetic Switching Dominated by Spin Reorientation Transition in Mn-Doped PrFeO₃ Single Crystals*, Front. Phys. **17**, 33504 (2022).
22. L. Su, X.-Q. Zhang, Q.-Y. Dong, Y.-J. Ke, K.-Y. Hou, H.-t. Yang, and Z.-H. Cheng, *Spin Reorientation and Magnetocaloric Effect of GdFe_{1-x}Mn_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3) Single Crystals*, Physica B **575**, 411687 (2019).
23. Z. Sun, H. Song, S. Zhu, X. Ma, W. Yang, C. Shi, B. Kang, R. Jia, J.-K. Bao, and S. Cao, *Pr-Doping Effect on Spin Switching in Nd_{0.8}Pr_{0.2}FeO₃ Single Crystal*, J. Phys. Chem. C **127**, 17592 (2023).
24. F.-K. Chiang, M.-W. Chu, F. Chou, H. Jeng, H. Sheu, F. Chen, and C. Chen, *Effect of Jahn–Teller Distortion on Magnetic Ordering in Dy(FeMn)O₃ Perovskites*, Phys. Rev. B **83**, 245105 (2011).
25. R. Vilarinho, D. Passos, E. Queirós, P. Tavares, A. Almeida, M. Weber, M. Guennou, J. Kreisel, and J. A. Moreira, *Suppression of the Cooperative Jahn–Teller Distortion and its Effect on the Raman Octahedra-Rotation Modes of TbMn_{1-x}Fe_xO₃*, Phys. Rev. B **97**, 144110 (2018).
26. P. Mandal, V. S. Bhadram, Y. Sundarayya, C. Narayana, A. Sundaresan, and C. Rao, *Spin-Reorientation, Ferroelectricity, and Magnetodielectric Effect in YFe_{1-x}Mn_xO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.40)*, Phys. Rev. Lett. **107**, 137202 (2011).
27. G. Song, J. Su, S. Fang, J. Tong, X. Xu, H. Yang, and N. Zhang, *Modified Crystal Structure, Dielectric and Magnetic Properties of Cr Doped SmFeO₃ Ceramic*, Physica B **589**, 412185 (2020).
28. Z. Habib, M. Ikram, K. Sultan, Abida, S. A. Mir, K. Majid, and K. Asokan, *Electronic Excitation-Induced Structural, Optical, and Magnetic Properties of Ni-Doped HoFe₃ Thin Films*, Appl. Phys. A **123**, 442 (2017).
29. A. Somvanshi, S. Husain, S. Manzoor, N. Zarrin, N. Ahmad, B. Want, and W. Khan, *Tuning of Magnetic Properties and Multiferroic Nature: Case Study of Cobalt-Doped NdFeO₃*, Appl. Phys. A **127**, 174 (2021).
30. P. Prakash, V. Sathe, C. Prajapat, A. Nigam, P. Krishna, and A. Das, *Spin Phonon Coupling in Mn Doped HoFeO₃ Compounds Exhibiting Spin Reorientation Behaviour*, J. Phys. Cond. Matter **32**, 095801 (2019).
31. S. Yuan, Y. Yang, Y. Cao, A. Wu, B. Lu, S. Cao, and J. Zhang, *Tailoring Complex Magnetic Phase Transition in HoFeO₃*, Sol. St. Comm. **188**, 19 (2014).
32. L. Holmes, L. Van Uitert, and R. Hecker, *Effect of Co on Magnetic Properties of ErFeO₃, HoFeO₃, and DyFeO₃*, J. Appl. Phys. **42**, 657 (1971).
33. G. Durbin, C. Johnson, L. Prelorendjo, and M. Thomas, *Spin Reorientation in Rare Earth Orthoferrites*, J. de Phys. Colloq. **37**, C6 (1976).
34. Y. Sundarayya, P. Mandal, A. Sundaresan, and C. Rao, *Mössbauer Spectroscopic Study of Spin Reorientation in Mn-Substituted Yttrium Orthoferrite*, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 436001 (2011).
35. W. Kim, B. Y. Kum, and C. S. Kim, *Spin-Reorientation and Mössbauer Study of Orthoferrite TbFe_{0.75}Mn_{0.25}O₃*, J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 867 (2011).
36. D. Ryan, Q. Stoyel, L. Veryha, K. Xu, W. Ren, and S. Cao, *A Single-Crystal Mössbauer Study of Spin Reorientations in the Multi-Ferroic HoFeO₃*, IEEE Trans. Magn. **53**, 1 (2017).
37. P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer Science and Business Media (2010).
38. N. Lee, Y. Choi, M. Ramazanoglu, I. W. Ratcliff, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Mechanism of Exchange Striction of Ferroelectricity in Multiferroic Orthorhombic HoMnO₃ Single Crystals*, Phys. Rev. B **84**, 020101 (2011).
39. A. Dubrovskiy, N. Pavlovskiy, S. Semenov, K. Y. Terentjev, and K. Shaykhtudinov, *The Magnetostriction of the HoMnO₃ Hexagonal Single Crystals*, J. Magn. Magn. Mater. **440**, 44 (2017).

40. V. J. Angadi, K. Manjunatha, S. Kubrin, A. Kozakov, A. Kochur, A. Nikolskii, I. Petrov, S. Shevtsova, and N. Ayachit, *Crystal Structure, Valence State of Ions and Magnetic Properties of HoFeO₃ and HoFe_{0.8}Sc_{0.2}O₃ Nanoparticles From X-Ray Diffraction, X-Ray Photoelectron, and Mössbauer Spectroscopy Data*, *J. Alloys Comp.* **842**, 155805 (2020).
41. P. Pina, R. Buentello, H. Arriola, and E. Nava, *Mössbauer Spectroscopy of Lanthanum and Holmium Ferrites*, *Hyperfine Interact.* **185** 173 (2008).
42. R. Sternheimer, *On Nuclear Quadrupole Moments*, *Phys. Rev.* **80**, 102 (1950).
43. R. Sternheimer, *On Nuclear Quadrupole Moments*, *Phys. Rev.* **84**, 244 (1951).
44. L. S. V. R. Marathe, and A. Trautwein, *Sternheimer Shielding Using Various Approximations*, *Phys. Rev. A* **19**, 1852 (1979).
45. Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, И. Б. Крынецкий, А. А. Мухин, *О необычном характере спиновой переориентации в HoFeO₃*, *ЖЭТФ* **95**, 1049 (1989).
46. А. М. Балбашов, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, А. А. Мухин, А. Ю. Пронин, А. С. Прохоров, *Аномалии высокочастотных магнитных свойств и новые ориентационные переходы в HoFeO₃*, *ЖЭТФ* **95**, 1092 (1989).
47. I. Lyubutin, P. Naumov, B. Mill, K. Frolov, and E. Demikhov, *Structural And Magnetic Properties of the Iron-Containing Langasite Family A₃MFe₃X₂O₁₄ (A = Ba, Sr; M = Sb, Nb, Ta; X = Si, Ge) observed by Mössbauer spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **84**, 214425 (2011).
48. E. O. Wollan, and W. C. Koehler, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1 - x)La, xCa]MnO₃*, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
49. J. Hemberger, M. Brando, R. Wehn, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *Magnetic Properties and Specific Heat of RMnO₃ (R = Pr, Nd)* *Phys. Rev. B* **69**, 064418 (2004).