Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 2, с. 104 – 112

Магнитные, диэлектрические и магнитоэлектрические явления при низкотемпературных магнитных переходах в $GdFeO_3$[1)]

В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. Ю. Тихановский, А. А. Мухин[2)]

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 октября 2024 г.
После переработки 14 ноября 2024 г.
Принята к публикации 25 ноября 2024 г.

В ортоферрите $GdFeO_3$ обнаружен ряд новых особенностей в поведении магнитных, магнитоэлектрических и магнитодиэлектрических свойств при индуцированных магнитным полем $H\|a,b,c$ фазовых переходах при низких температурах. Установлено трехкратное возрастание диэлектрической проницаемости в виде пиков при спин-флип переходах в Gd подсистеме, сопровождаемое подавлением спонтанной электрической поляризации, а также диэлектрические аномалии при индуцированном полем $H\|a$ спин-переориентационном переходе в Gd (спин-флоп) и Fe подсистемах как в сегнетоэлектрической ($T < T_N^{\mathrm{Gd}}$), так и в параэлектрической ($T > T_N^{\mathrm{Gd}}$) фазах. При $H\|c$ ниже точки компенсации намагниченности обнаружен необычный переход, обусловленный разворотом спонтанного слабоферромагнитного момента Fe от направления против магнитного поля к направлению вдоль поля, сопровождаемый разрывом его антиферромагнитной связи с моментом Gd, индуцированным магнитным полем. Предложена теоретическая модель, учитывающая допускаемые симметрией обменные взаимодействия и магнитоэлектрическую связь, позволившая впервые согласованно описать температурные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости и электрической поляризации.

DOI: 10.31857/S0370274X25010165, EDN: LQQAPE

Введение. Редкоземельные ортоферриты, $RFeO_3$, относятся к широкому классу оксидных материалов со структурой перовскита, в которых конкурирующие взаимодействия ионов железа и редкой земли (R) определяют богатые свойства и интересные явления, в частности, разнообразные фазовые переходы [1–3]. Большой интерес представляют также мультиферроэлектрические явления, которые активно исследуются в настоящее время в ортоферритах с $R =$ Tb, Dy, Gd [4–7]. Выявлению новых аспектов этих и других эффектов в одном из ярких представителей этого класса мультиферроиков, $GdFeO_3$ посвящена данная работа.

Ортоферрит гадолиния $GdFeO_3$ имеет искаженную структуру перовскита с центросимметричной орторомбической элементарной ячейкой (пр. гр. $Pbnm$), содержащей по 4 иона Fe^{3+} и Gd^{3+} [8]. Благодаря взаимодействию Дзялошинского–Мория, так же, как и у других редкоземельных ортоферритов, спины железа ($S = 5/2$) упорядочиваются антиферромагнитно при $T_N^{\mathrm{Fe}} = 661$ K [9] в слабо скошенную к оси z структуру $\Gamma_4(G_xF_z)$ в обозначениях Берто [10]. При температуре $T_N^{\mathrm{Gd}} \approx 2.5$ K происходит собственное антиферромагнитное упорядочение моментов гадолиния в нецентросимметричную структуру $\Gamma_5(g_xa_y)$ [11–12].

Магнитные свойства гадолиниевого ортоферрита начали изучать достаточно давно [11–14]. В работе [11] обнаружена точка компенсации намагниченностей железной и гадолиниевой подсистем вдоль оси c при 3.4 K, однако в [15] для нее получено значение $T_{\mathrm{comp}} = 7.5$ K. Мессбауэровские [13] и магнитострикционные [14] исследования индуцированной магнитным полем $H\|a$ спиновой переориентации показали важную роль анизотропия Gd–Fe взаимодействия. Существенным вкладом в изучении физических свойств $GdFeO_3$ явилось обнаружение магнитоэлектрического эффекта – спонтанной электрической поляризации вдоль оси c при температуре ниже T_N^{Gd}, сопровождаемое сильным ростом диэлектрической постоянной [5].

Интерес к исследованиям $GdFeO_3$ не ослабевает до настоящего времени. В качестве примеров укажем работы: китайских авторов [16], по исследованию температурных и полевых зависимостей коэффициента теплопроводности $GdFeO_3$, в том числе в области сверхнизких температур до 0.3 K; индийских авторов [17] по комплексным исследованиям поликристаллических образцов $GdFeO_3$. Систематическое исследование динамики фононов и локальной

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

структуры монокристалла $GdFeO_3$ проведено в работе китайских авторов [18] методом рамановской спектроскопии, в том числе под гидростатическим давлением до 23 ГПа. В работе [19] методом генерации второй гармоники с временным разрешением показана возможность одновременного проявления в терагецовых спектрах пропускания $GdFeO_3$ магниторезонансных и решеточных мод разного происхождения (рамановских и полярных) вследствие фазового перехода в нецентросимметричное антиферромагнитное состояние ниже 2.2 K. Большая намагниченность $GdFeO_3$ дает заметный вклад в магнитную энтропию и магнитокалорический эффект, что представляет интерес для приложений [15]. Отметим также недавнюю работу [20], в которой продемонстрирован магнитоэлектрокалорический эффект (изменение температуры в электрическом поле) в сегнетоэлектрическом состоянии $GdFeO_3$, обладающий высокой энергетической эффективностью.

В данной работе на основе детальных исследований магнитных, магнитоэлектрических и магнитодиэлектрических свойств $GdFeO_3$ сообщается об обнаружении необычного фазового перехода, обусловленного разворотом спонтанного слабоферромагнитного момента Fe от направления против магнитного поля к направлению вдоль поля, о гигантских пиках диэлектрической проницаемости при спин-флип переходах в Gd подсистеме и ряде других явлений.

Методика эксперимента. Монокристаллы $GdFeO_3$ были выращены А. М. Балбашовым методом зонной плавки [21] и сориентированы рентгенографическим методом Лауэ. Для измерения электрической поляризации и диэлектрической проницаемости из кристаллической були вырезались плоскопараллельные пластинки, перпендикулярные оси c, с толщиной $\sim$0.5–1.0 мм и площадью сечения $\sim 26\,мм^2$. Для магнитных измерений вырезался образец близкой к кубику формы с размерами $\sim$1.3 мм и массой $\sim$16 мг. Все измерения проводились на установке Quantum Design MPMS XL5. Для регистрации изменений электрического заряда использовался электрометр Keithley 6517A. Измерение диэлектрической проницаемости проводилось емкостным четырехточечным методом на специально сконструированной вставке для установки MPMS с регистрацией сигнала на прецизионном измерителе импеданса Agilent E4980A. Измерения, как правило, проводились на фиксированной частоте 90 кГц. Предварительно измерялись частотные зависимости проницаемости в интервале 20 Гц–2 МГц при низких температурах в $H = 0$ и $H = 5$ Тл, которые показали, что в интервале частот от 200 Гц до 1 МГц электроемкость образца практически не зависит от частоты. Теоретический анализ результатов проводился в рамках подходов изложенных в [7, 22] для ортоферритов, ортохромитов с учетом допускаемых симметрией взаимодействий.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Намагниченность. На рисунке 1a приведены кривые намагничивания $\sigma(H)$ вдоль оси c в слабых магнитных полях при разных температурах. Прямоугольная петля гистерезиса с остаточной намагниченностью $\sim 1.1\,Гс\,см^3/г$ и коэрцитивным полем $H_c \approx 500$ Э при $T = 300$ K соответствует конфигурации спинов железа $\Gamma_4(G_xF_z)$, устанавливающейся ниже температуры Нееля $T_N \sim 661$ K. Конфигурация Γ_4 для железной подсистемы сохраняется вплоть до самых низких температур (1.85 K). Однако, зависимость $\sigma(H)$ при 5 K показывает отсутствие спонтанной намагниченности из-за точки компенсации намагниченностей железной и гадолиниевой подсистем [11, 15]. Температурные зависимости остаточной намагниченности, измеренные вдоль оси c, как при нагреве после намагничивания при 1.85 K (кривая *1* рис. 1b), так и при охлаждении после намагничивания при 10 K (кривая *2* рис. 1b), меняют знак при $T_{\rm comp} = 5.6$ K. В полях более 400 Э смены знака на температурной зависимости намагниченности не происходит (кривая *3* на рис. 1b).

При $T \approx 2.4$ K происходит антиферромагнитное упорядочение Gd с образованием конфигурации $\Gamma_5(g_xa_y)$ [11, 12]. В магнитных свойствах это проявляется на температурных зависимостях восприимчивости ($\chi = \sigma/H$) ниже $\sim$2.5 K, где вдоль оси a она уменьшается (кривая *4* рис. 1b), в то время как вдоль осей c и b (кривые *3* и *5* рис. 1b) – почти не меняется. Уменьшение χ_a указывает на то, что магнитные моменты Gd^{3+} ориентированы практически вдоль оси a, т.е. $|a_y| \ll |g_x|$. Это подтверждается кривыми намагничивания, измеренными вдоль оси a при низких температурах: они испытывают скачкообразное увеличение в критических магнитных полях, соответствующих переориентации магнитных моментов Gd от оси a к оси c (спин-флоп $g_x \to g_z$) (рис. 2a, наиболее отчетливо этот переход виден в увеличенном масштабе на нижней вставке).

Отметим, что в бóльших полях $\sim$2 Тл при всех направлениях поля на кривых намагничивания наблюдается характерная особенность, связанная с подавлением антиферромагнитного упорядочения Gd (спин-флип переход, H^{s-flip}), который отчетливо проявляется в виде излома на производных $d\sigma/dH$ с

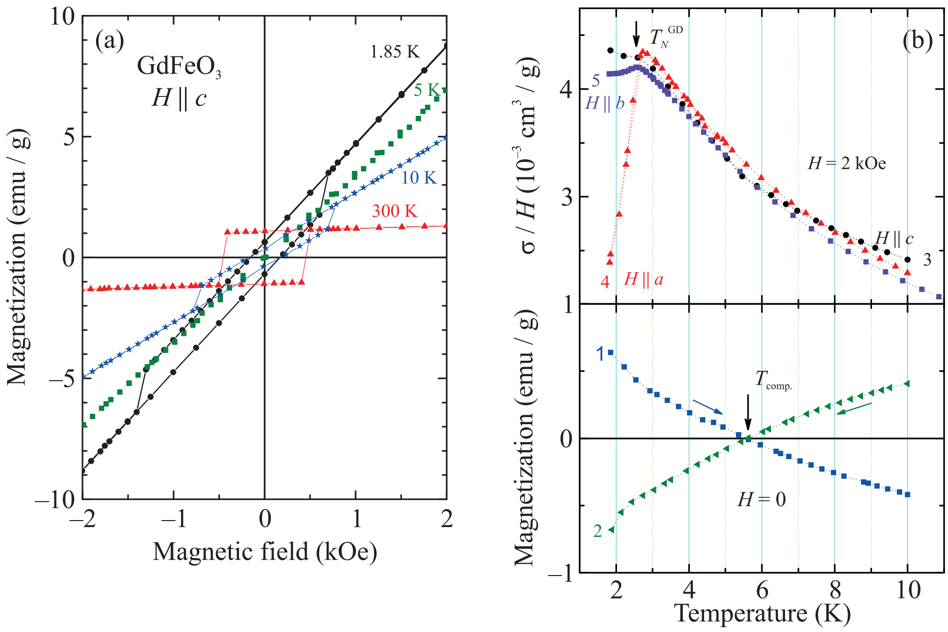

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Кривые намагничивания $GdFeO_3$ вдоль оси c при разных температурах. (b) – Температурные зависимости остаточной намагниченности вдоль оси c (нижняя панель) после предварительного намагничивания при $T = 1.9$ К (кривая *1*) и при $T = 10$ К (кривая *2*) и DC восприимчивости σ/H (верхняя панель) в $H = 2$ кЭ ($H\|c$ – кривая *3*, $H\|a$ – кривая *4* и $H\|b$ – кривая *5*)

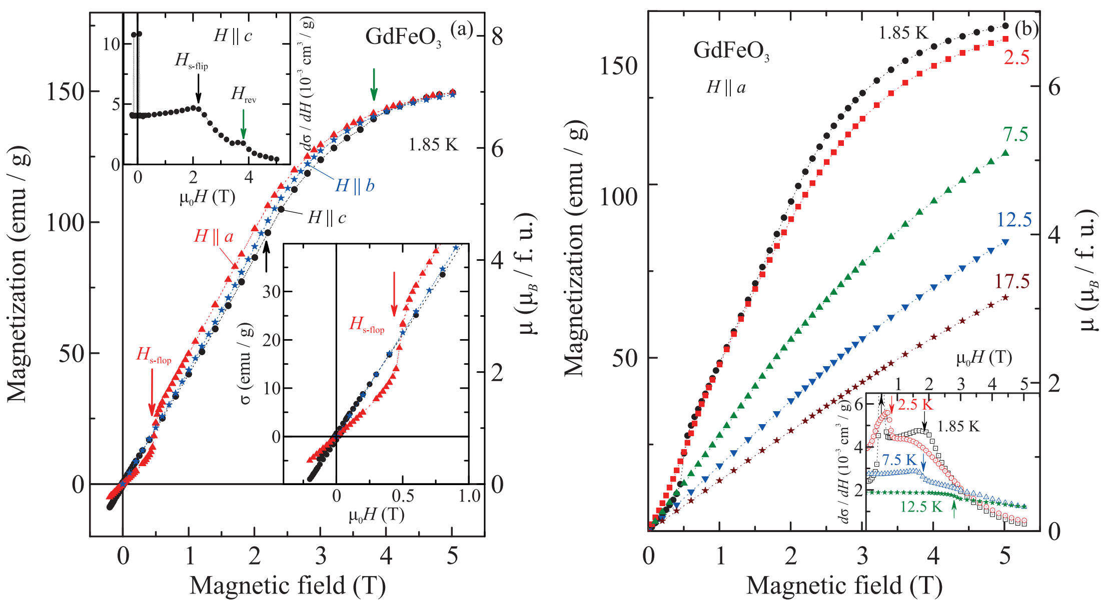

Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривые намагничивания: (a) – вдоль осей a, b и c при $T = 1.85$ К; на нижней вставке – в увеличенном масштабе, на верхней – производная $d\sigma/dH_c$. Стрелками отмечены фазовые переходы: красной – спин-флоп при $H\|a$, черной – спин-флип и темно-зеленой – переворот спонтанного момента железа вдоль поля при $H\|c$ (всплески $d\sigma/dH_c$ в полях $\sim \pm 1$ кЭ вызваны переворотом результирующего момента Gd и Fe подсистем). (b) – Вдоль a-оси при разных температурах. На вставке – производные $s\sigma/dH_a$. Стрелками отмечены поля фазовых переходов

последующим их обращением в ноль при насыщении намагниченности (см. верхнюю вставку на рис. 2a и вставку на рис. 2b).

Еще одну особенность мы наблюдаем на зависимостях $\sigma(H_c)$ при $T = 1.85$ К в полях $H_{\rm rev} \sim 3.7$ Тл, т.е. выше поля спин-флипа гадолиниевой подсистемы. Если в интервале магнитных полей от ~ 1 Тл до ~ 3.7 Тл намагниченность вдоль оси c меньше, чем вдоль a и b – осей, то в районе $H_{\rm rev}$ намагниченность увеличивается до значений, соответствующих намагниченностям вдоль осей a и b, а производная $d\sigma/dH$ испытывает небольшой всплеск (верхняя вставка на рис. 2a). Этот переход принципиально связан с точкой компенсации спонтанного слабоферромагнитного момента Fe $m^{\rm Fe}$ и момента Gd $\rm M_{Gd}$, индуцированного Gd–Fe взаимодействием. Ниже точки компенсации намагниченность Gd превышает намагниченность Fe, поэтому $m^{\rm Fe}$ направлен против внешнего поля, а его Зеемановский вклад $-m^{\rm Fe}H_z$ в термодинамический потенциал линейно возрастает с ростом H_z. Поскольку вклад в термодинамический потенциал от момента Gd в обменном Gd–Fe поле $-M_{\rm Gd}$ $H_z^{\text{Gd-Fe}}$ насыщается в больших полях, это приводит к тому, что оба вклада сравняются и равновесное значение антиферромагнитного вектора G_x поменяет знак ($G_x \to -G_x$), так как и $m^{\rm Fe}$ и $H_z^{\text{Gd-Fe}}$ пропорциональны G_x (см. также дополнительные материалы). Это сопровождается изменением спонтанного скоса Fe подрешеток от направления против поля к направлению по полю и увеличением магнитного момента при низких температурах на величину $\sim 2|m^{\rm Fe}|$. Экспериментально определенная величина изменения намагниченности в районе $H_{\rm rev} = 3.7$ Тл составляет ~ 2.4 Гс см^3/г, что, действительно, близко к удвоенному значению результирующего момента на ионах железа, который при комнатных температурах составляет ~ 1.1 Гс см^3/г. Используя известные значения $|H_z^{\text{Gd-Fe}}| = 0.03{-}0.04$ Тл [11, 14], можно оценить величину $H_{\rm rev} = H_z^{\text{Gd-Fe}} M_{\rm Gd}/m^{\rm Fe} = 3.7{-}5$ Тл, что соответствует эксперименту. Данное явление, которое можно трактовать как "разрыв" антиферромагнитной связи спонтанного слабого ферромагнитного момента ионов железа и магнитного момента Gd, насколько нам известно, в ортоферритах и ортохромитах до сих пор не наблюдалось.

В полях выше ~ 4 Тл намагниченности при $T = 1.85$ К вдоль всех осей становятся приблизительно одинаковыми, соответствующими $\sim 7\,\mu_B$ на формульную единицу (см. рис. 2a, правая шкала). При температурах выше температуры упорядочения Gd проявляется переход, связанный с переориентацией моментов железа при $H\|a$ из угловой конфигурации $\Gamma_{42}(G_xG_zF_zF_x)$ в $\Gamma_2(G_zF_x)$, который четко виден на полевых зависимостях производных $d\sigma/dH$ (вставка на рис. 2b).

Магнитоэлектрические и магнитодиэлектрические свойства. На рисунке 3a приведены температурные зависимости электрической поляризации, измеренной вдоль оси c (P_c), в магнитных полях $H\|b$, демонстрирующие возникновение электрической поляризации ниже $T_N^{\rm Gd} = 2.4$ К, как и в [5] для $H\|a$ и $H\|c$. Величина $P_c(T)$ зависит от значений приложенного электрического поля E при его малых значениях, но выходит на насыщение при $E \sim 2$ кВ/см. С ростом магнитного поля кривые $P_c(T)$ смещаются в сторону низких температур, а величина поляризации уменьшается и подавляется в полях ~ 2.5 Тл. Отметим наличие гистерезиса на зависимостях $P_c(T)$ (показан для $H_b = 1.5$ Тл), а также некоторых немонотонностей вблизи λ – точки гелия (~ 2.2 К), являющихся аппаратурными эффектами. На вставке рис. 3a приведена зависимость $P_c(T)$ при нагреве в разных магнитных полях $H\|a$ и $E = 0$ после предварительного охлаждения в $H = 0$ и $E = 2$ кВ/см. Эти зависимости иллюстрируют более крутое падение поляризации при приближении к $T_N^{\rm Gd}$, т.е. размытие перехода при измерениях в $E \neq 0$ обусловлено поляризующим действием этого поля в параэлектрической области.

На рисунке 3b приведены зависимости $P_c(H_b)$ при $T = 1.85$ К. Образец предварительно охлаждался от 3.5 до 1.85 К в $H = 0$ и $E = 2$ кВ/см. Далее при том же значении E производилось сканирования по магнитному полю в последовательности: $0 \to 5$ Тл (кривая *1* рис. 3b; 5 Тл $\to -5$ Тл (кривая *2* рис. 3b); -5 Тл $\to 5$ Тл (кривая *3* рис. 3b). Затем электрическое поле выключалось, и прописывалась зависимость $P_c(H_b)$ от 5 Тл до -5 Тл (кривая *4* рис. 3b). После чего снова включалось $E = 2$ кВ/см и измерялась зависимость $P_c(H_b)$ от -5 Тл до $H = 0$) (кривая *5* рис. 3b). Отметим возникновение поляризации, хотя и меньшей величины, после выведения магнитного поля в $E = 0$ (кривая *4* рис. 3b), что можно связать с эффектом памяти в доменных стенках ферроэлектрических доменов, и восстановление насыщенного значения поляризации после повторного включения электрического поля (кривая *5* рис. 3b).

Измеренные нами зависимости $P_c(H_c)$ (нижняя панель рис. 4a) при $T = 1.85$ К в целом соответствуют приведенным в [5] кривым. Обратим внимание на необычные скачки поляризации $P_c(H_c)$, измеренной при $E = 0$, а именно, ее увеличение при перемагничивании в полях ~ 0.1 Тл. При повторных циклах перемагничивания характер этих скачков сохраняется, хотя величина поляризации испытывает некоторые изменения. Данные скачки указывают на перераспределение доменов с противоположно направленной поляризацией, т.е. перестройку доменной структуры.

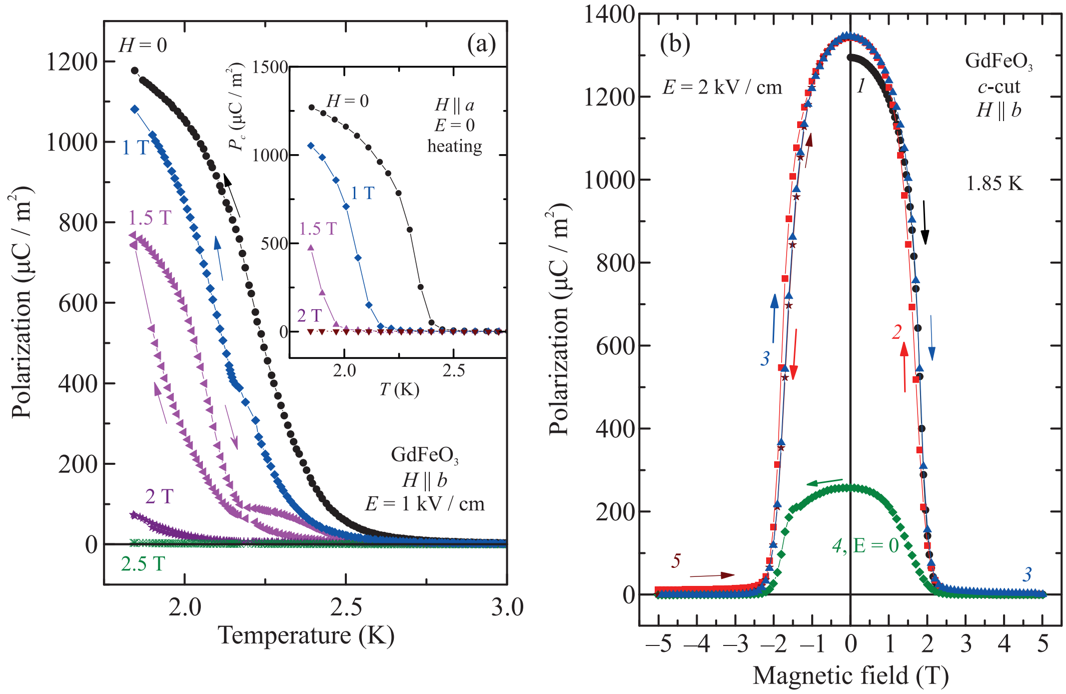

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Температурные зависимости поляризации вдоль оси c в разных магнитных полях $H\|b$. Стрелки показывают направление изменения температуры (охлаждение или нагрев). На вставке зависимость $P_c(T)$ при нагреве в $E = 0$ в разных $H\|a$. (b) – Зависимость поляризации от магнитного поля $H\|$b при $T = 1.85$ K. Номера у кривых – последовательность сканирования по полю (*1* – 0 → 5 Тл; *2* – 5 Тл → −5 Тл; *3* – −5 Тл → 5 Тл; *4* – 5 Тл → −5 Тл; *5* – −5 Тл → 0). Кривые *1*, *2*, *3* и *5* измерены в $E = 2$ кВ/см, кривая *4* – в $E = 0$

При более высоких температурах (2.1 и 2.3 K) уменьшается как величина $P_c(H)$, так и величина разрушающего ее магнитного поля при всех его направлениях.

Для анализа наблюдаемых магнитоэлектрических (P_z) и магнитодиэлектрических (ε_z) свойств вдоль c-оси ($c\|z$) мы использовали актуальную магнитоэлектрическую часть термодинамического потенциала, следуя [23], в виде

$$\Phi_{ME}(\mathbf{F}, \mathbf{G}, \mathbf{f}, \mathbf{g}, E_z) =$$

$$= -E_z[g_x(\lambda_1 G_x + \lambda_1' f_z + \lambda_1'' H_z) +$$

$$+ g_z(\lambda_2 G_z + \lambda_2' f_x + \lambda_2'' H_x) + \ldots], \quad (1)$$

где $g_{x,z}$ и $f_{x,z}$ антиферромагнитные и ферромагнитные компоненты базисных векторов Gd подсистемы, $\lambda_{1,2}$, $\lambda_{1,2}' \ldots$ – магнитоэлектрические константы, в которых $\lambda_{1,2}$ являются главными, поскольку обусловлены в основном изотропной частью обменного Gd–Fe ($\mathbf{gG}$) [5, 24] и дают сравнимый вклад P_z и ε_z при различной ориентации $\mathbf{g}$ и $\mathbf{G}$. Несобственная электрическая поляризация $P_z = -\partial\Phi_{ME}/\partial E_z = [\lambda_1 G_x + \lambda_1' f_z + \lambda_1'' H_z]g_x$ появляется только при упорядочении Gd и определяется в основном температурной и полевой зависимостью ее основного параметра порядка $g_x(T, H_z)$. Равновесные значения параметров порядка были получены минимизацией неравновесного термодинамического потенциала системы с учетом Gd–Gd и Gd–Fe взаимодействия (см. дополнительные материалы), на основе которых были рассчитаны зависимости поляризации и диэлектрической проницаемости (рис. 4). Использовался только один магнитоэлектрический параметр $\lambda_1 = 2200$ мкКл/м^2, определяющий спонтанную поляризацию при $T = 0$ и соответствующий наблюдаемой поляризации 1350 мкКл/м^2 при $T = 1.85$ K в монодоменизированном электрическим полем состоянии. Полевые зависимости поляризации в двух разных многодоменных состояниях 5 и 6, возникающие в зависимости от предыстории в нулевом электрическом поле, изображены точечными линиями с привязкой к величине поляризации при $H = 0$, определяемой соотношением доменов $\pm P_z$. Отметим явное отличие поведения поляризации в состояниях 5 и 6 вблизи спин-флип перехода, что указывает на разный характер доменной структуры и ее поведения в поле.

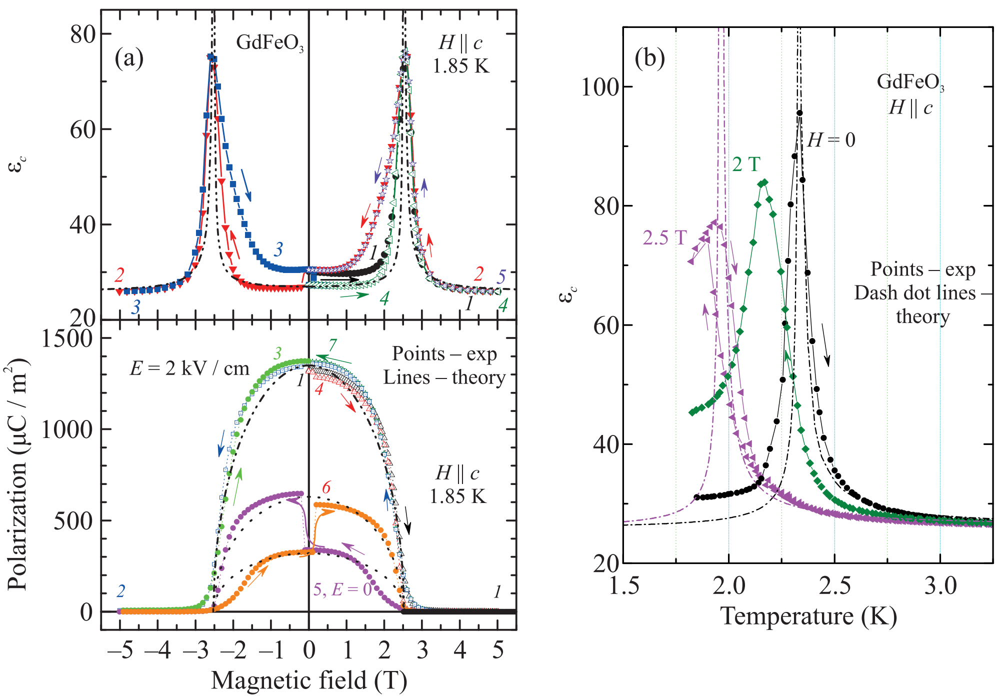

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость поляризации P_c (нижняя панель) и диэлектрической проницаемости ε_c (верхняя панель) от магнитного поля $H \| c$ при $T = 1.85$ К. Номера у кривых P_c показывают последовательность сканирования по полю (*1* – 0 → 5 Тл; *2* – 5 Тл → −5 Тл; *3* – −5 Тл → 0; *4* – 0 → 5 Тл; *5* – 5 Тл → −5 Тл; *6* – −5 Тл → 5 Тл; *7* – 5 Тл → 0). Кривые *1*, *2*, *3* и *7* измерены в $E = 2$ кВ/см, кривые *4*, *5* и *6* – в $E = 0$. Аналогично для ε_c кривая *1* соответствует 0 → 5 Тл; *2* – 5 Тл → −5 Тл; *3* – −5 Тл → 0; *4* – 0 → 5 Тл; *5* – 5 Тл → 0. Точки – эксперимент; пунктирные и штрихпунктирные линии – теория. (b) – Температурные зависимости ε_c в разных магнитных полях $H \| c$. Точки – эксперимент; штрихпунктирные линии – теория. Стрелки показывают направление изменения температуры

На рисунке 4b приведены экспериментальные и рассчитанные температурные зависимости ε_c в разных магнитных полях $H \| c$, которые вызывают смещение пиков диэлектрической проницаемости в сторону низких температур. Кривые проявляют гистерезисные явления при нагреве и охлаждении (для примера показан в $H_c = 2.5$ Тл). Аналогичная картина наблюдается и для $H \| b$. Пик диэлектрической проницаемости обусловлен неустойчивостью системы относительно нецентросимметричного антиферромагнитного параметра порядка g_x, который индуцируется электрическим полем E_z через магнитоэлектрическое взаимодействие, а соответствующая электрическая восприимчивость расходится, как $\sim \lambda_1^2/(T - T_N^{\mathrm{Gd}})$ в параэлектрической фазе (см. дополнительные материалы).

Согласно нашим измерениям, полевые зависимости $\varepsilon_c(H)$ при всех направлениях магнитного поля, которые ранее не были представлены в литературе, имеют похожий вид и демонстрируют сильный рост проницаемости при приближении к полю спин-флип перехода с пиком, соответствующим исчезновению поляризация. При дальнейшем росте поля $\varepsilon_c(H)$ выходит на постоянное значение (см. рис. 4a, для $P_c(H_c)$ и $\varepsilon_c(H_c)$. Однако в области полей меньше 1 Тл на зависимостях $\varepsilon_c(H_c)$ наблюдаются дополнительные аномалии, связанные с перемагничиванием слабого ферромагнитного момента при коэрцитивных полях (рис. 4a, верхняя панель). При $H \| a$ ниже спин-флип перехода также наблюдаются аномалии ε_c при спин-флоп переходе в Gd – подсистеме (рис. 5a). Последовательность сканирования по полю при $T = 1.85$ К отмечена цифрами *1*–*4*, причем кривая *1* (рис. 5a измерена после предварительной поляризации образца в электрическом поле $E = 2$ кВ/см, а кривые *2*–*4* (рис. 5a – при $E = 0$ в последующих измерениях). При увеличения T до $2.5\,\text{К} \approx T_N^{\mathrm{Gd}}$ максимум на зависимостях $\varepsilon_c(H)$ смещается к $H = 0$ (малиновая кривая на рис. 5a), а при $T > T_N^{\mathrm{Gd}}$ проницаемость в $H = 0$ сильно уменьшается и ее полевая зависимость становится слабой. Тем не менее, на зависимостях $\varepsilon_c(H_a)$ наблюдается небольшая аномалия при H_{cr}, которую мы связываем со спин-переориентационным переходом в подсистеме Fe, обменно связанного с Gd: $\Gamma_{24}(G_x G_z F_z F_x f_z f_x c) \rightarrow \Gamma_2(G_z F_x f_x c_y)$ (см. рис. 5b). Примерно в тех же магнитных полях наблюдаются

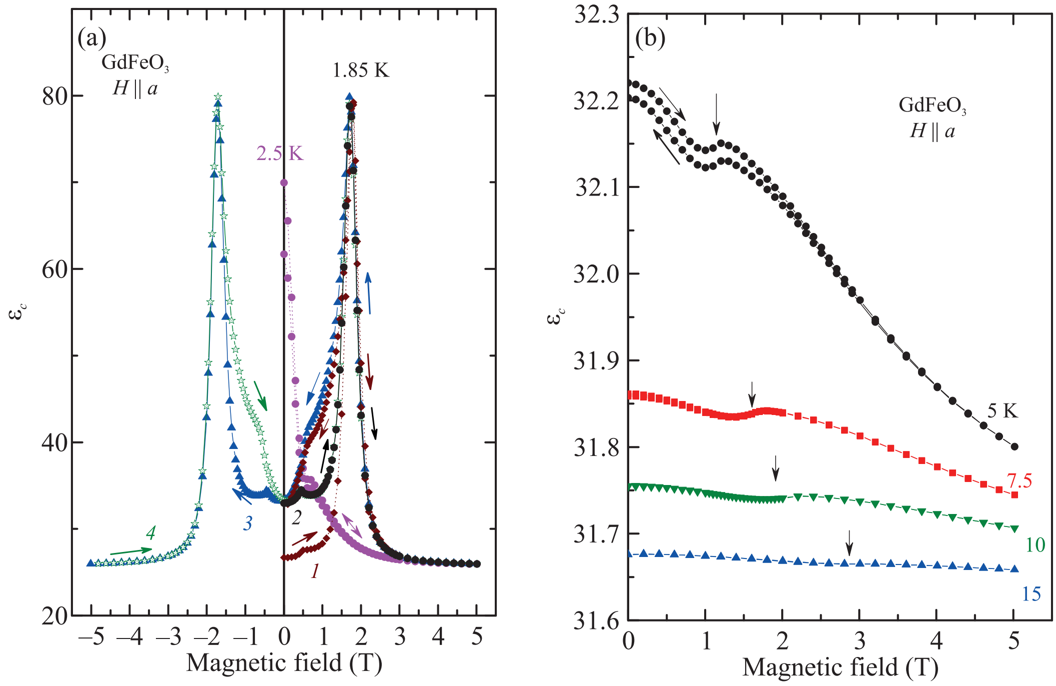

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля $H \| a$: (a) – при $T = 1.85$ K (кривая *1* измерена после поляризации образца в электрическом поле $E = 2$ кВ/см, а остальные кривые *2* – *4* в $E = 0$) и $T = 2.5$ K. Номера показывают последовательность сканирования по полю (*1* – 0 → 5 Тл → 0; *2* – 0 → 5 Тл; *3* – 5 Тл → −5 Тл; *4* – −5 Тл → 5 Тл. (b) – При температурах выше T_N^{Gd}. Стрелками отмечены аномалии на кривых $\varepsilon_c(H_a)$

слабые аномалии на производных $d\sigma/dH$, полученных дифференцированием кривых намагничивания $\sigma(H_a)$.

На рисунке 6 приведена H_a–T фазовая диаграмма, построенная на основе магнитодиэлектрических и магнитных данных. Линии, разделяющие разные фазы, получены в результате анализа равновесных состояний системы, исходя из минимума термодинамического потенциала, и условий фазовых переходов между ними (см. дополнительные материалы). Сплошная черная линия выше T_N^{Gd} соответствует переходу из угловой магнитной структуры $\Gamma_{24}(G_xG_zF_zF_xf_zf_xc_y)$ в индуцированную слабоферромагнитную структуру $\Gamma_2(G_zF_xf_xc_y)$ с моментом только вдоль оси $x(a)$ и согласуется с ранее полученными данными [14]. Зеленая линия ниже точки T_N^{Gd} описывает спин-флип переход, связанный с подавлением полем антиферромагнитных компонент Gd $\Gamma_5(g_x)$ или $\Gamma_7(g_z)$ и исчезновением электрической поляризации.

Используя известные данные для параметров Gd–Fe взаимодействия [14], а также наши данные по намагниченности для определения $\chi_\perp^{\mathrm{Gd}}$, K_{ac}^{Cd} , мы промоделировали температурные зависимости пороговых полей спин-переориентационных и спин-флип переходов (подробности см. дополнительные материалы), которые согласуются с экспериментом выше и ниже точки Нееля (рис. 6), включая данные работы [14], и указывают на то, что спиновая переориентация в Fe подсистеме может происходить через угловую фазу (оранжевая область на рис. 6). Об этом свидетельствует немного меньшее значение поля H_{x1} (фиолетовая линия на рис. 6) по сравнению с полем полной переориентации H_{x2} (красный пунктир на рис. 6). Наличие угловой фазы в Fe подсистеме зафиксировать по кривой намагничивания затруднительно из-за его малого вклада по сравнению с $\chi_\perp^{\mathrm{Gd}}$. Прямую информацию о состоянии Fe подсистемы дают Мессбауэровские исследования [13], согласно которым пороговое поле полной переориентации в фазу $\Gamma_2(G_zF_x)$ индуцированной $H \| a$ составляет ~ 7 кЭ при 2 K, т.е. больше наблюдаемого нами и в [5] спин-флоп перехода в Gd. Однако, в работе [5] при анализе магнитных данных авторы предполагали переход Fe подсистемы сразу в фазу $\Gamma_2(G_zF_x)$ одновременно со спин-флоп переходом Gd. Для окончательного выяснения этого вопроса, видимо, требуются дополнительные исследования при более низких температурах.

Заключение. Несмотря на то, что основное состояние иона Gd^{3+}–$^8\mathrm{S}_{7/2}$ является гораздо более изотропным по сравнению с состояниями соседних тяжелых редкоземельных ионов (Tb, Dy, Ho) и его намагниченность при всех направлениях магнитного

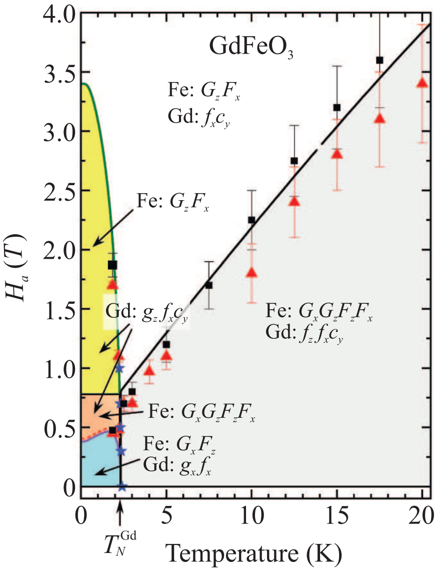

Рис. 6. (Цветной онлайн) Фазовая диаграмма GdFeO$_3$ при $H\|a$. Точки – эксперимент: черные квадраты – $\sigma(H)$, красные треугольники – из $\varepsilon(H)$, синие звездочки – из $\varepsilon(T)$. Линии – теория: синяя разделяет угловую магнитную структуру Γ_{24} и индуцированную слабоферромагнитную структуру Γ_2 (полное описание структур через векторы антиферро- и ферромагнетизма приведены на рисунке). Зеленая линия отражает спин-флип переход Gd, черная горизонтальная линия разделяет фазы Γ_{24} и Γ_2 железа, фиолетовая – линия спин-флоп перехода Gd (H_{x1}), красная пунктирная – расчетная линия (H_{x2}) для случая одновременной спиновой переориентации Gd и Fe подсистем (см. текст)

поля насыщается уже в полях, меньших 5 Тл, собственное антиферромагнитное упорядочение гадолиниевой подсистемы в нецентросимметричную фазу $\Gamma_5(g_xa_y)$ при низких температурах приводит к возникновению интересных магнито-анизотропных и магнитоэлектрических явлений. Среди них отметим обнаруженный нами при $H\|c$ и отсутствующий в других направлениях необычный переход, связанный с разворотом спонтанного слабоферромагнитного момента Fe от направления против магнитного поля (ниже $T_{\rm comp}$) к направлению вдоль поля, который сопровождается разрывом его антиферромагнитной связи с индуцированным внешним полем моментом Gd и является одним из проявлений анизотропии Gd–Fe взаимодействия. Показано, что наблюдаемый спин-флоп переход в Gd подсистеме ($g_xa_y \to g_zf_x$) при $T < T_N^{\rm Gd}$ может сопровождаться переориентацией Fe спинов как в фазу $\Gamma_2(G_zF_x)$, так и в промежуточную угловую структуру Γ_{24} с последующим доворотом до Γ_2. Это определяется тонким балансом анизотропных взаимодействий в обеих подсистемах, в частности, собственной энергией анизотропии ионов Gd $K_{ac}^{\rm Gd}$, стабилизирующей их антиферромагнитный момент вдоль a-оси, который сопоставим с энергией анизотропии Fe подсистемы.

Обнаружено гигантское возрастание диэлектрической проницаемости в магнитном поле при спин-флип переходах в Gd подсистеме. Установлено, что возникающая при антиферромагнитном упорядочении электрическая поляризация, а также температурные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости определяются одним и тем же параметром магнитоэлектрического взаимодействия обменно-стрикционного (Gd–Fe) происхождения. Важным фактором в этих процессах является наличие доменной структуры, как в Gd , так и Fe подсистемах. Это приводит, в частности, к сильной зависимости поведения электрической поляризации и диэлектрической проницаемости от предыстории и наличия постоянного электрического поля, а также заметного вклада доменной структуры в диэлектрическую проницаемость.

Финансирование работы. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда # 22-12-00375, https://rscf.ru/project/22-12-00375/.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. R. L. White, J. Appl. Phys. **40**, 1061 (1969).
2. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, М. (1979).
3. X. Li, D. Kim, Y. Liu, and J. Kono, Terahertz spin dynamics in rare-earth orthoferrites, Photonics Insights **1**, R05 (2022).
4. Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **101**, 097205 (2008).
5. Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, Nature Materials. **8**, 558 (2009).
6. В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. Ю. Тихановский, А. А. Пронин, А. А. Мухин. Письма в ЖЭТФ **117**, 43 (2023).
7. V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, A. Yu. Tikhanovskii, and A. A. Mukhin, Eur. Phys. J. Plus **138**, 818 (2023).
8. S. Geller, J. Chem. Phys. **24**, 1236 (1956).
9. D. Treves, J. Appl. Phys. **36**, 1033 (1965).
10. E. F. Bertaut, in *Magnetism*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, N.Y. 1963), v. 3, p. 149.
11. J. D. Cashion, A. H. Cooke, D. M. Martin, and M. R. Wells, J. Phys. C **3**, 1612 (1970).
12. I. M. Vitebskii, N. M. Kovtun, G. A. Troitskii, and V. M. Khmara, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Fiz. **52**, 1739 (1988).
13. G. W. Durbin, C. E. Johnson, and M. F. Thomas, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 1975 (1977).

14. Д. В. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадоцева, И. Б. Крынецкий, А. С. Москвин, А. А. Мухин, ФТТ **23**, 2831 (1981).
15. M. Das, S. Roy, and P. Mandal, Phys. Rev. B **96**, 174405 (2017).
16. Z. Y. Zhao, X. M. Wang, C. Fan, W. Tao, X. G. Liu, W. P. Ke, F. B. Zhang, X. Zhao, and X. F. Sun, Phys. Rev. B **83**, 014414 (2011).
17. A. Panchwanee, S. K. Upadhyay, N. P. Lalla, V. G. Sathe, A. Gupta, and V. Raghavendra, Reddy, Phys. Rev. B **99**, 064433 (2019).
18. Y. Ye, A. Cui, M. Bian, K. Jiang, L. Zhu, J. Zhang, L. Shang, Y. Li, Zh. Hu, and J. Chu, Phys. Rev. B **102**, 024103 (2020).
19. Y. M. Sheu, N. Ogawa, Y. Tokunaga, H. C. Chan, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **98**, 100301(R) (2018).
20. R. Ikeda, T. Kurumaji, Y. Tokunaga, and T. Arima, arXiv:2303.01146.
21. A. M. Balbashov and S. G. Egorov, J. Cryst. Growth **52**, 498 (1981).
22. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, М. (1985).
23. А. К. Звездин, А. А. Мухин, Письма в ЖЭТФ **88**, 581 (2008).
24. H. J. Zhao, L. Bellaiche, X. M. Chen, and J. Íñiguez, Nat. Commun. **8**, 14025 (2017).