Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 11, с. 724 – 729

Основное состояние орбитально упорядоченного ферромагнетика $PbMnBO_4$

С. Н. Мартынов[1)]

Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2022 г.
После переработки 25 апреля 2022 г.
Принята к публикации 25 апреля 2022 г.

Основное состояние четырехподрешеточного ферромагнетика $PbMnBO_4$ исследовано с учетом симметрии кристалла и пространственного распределения орбитальных состояний ионов Mn^{3+}. Численной минимизацией энергии основного состояния классической модели с тремя видами анизотропии – одноионной, диполь-дипольной и взаимодействия Дзялошинского–Мория – получены значения параметров анизотропных взаимодействий для магнитных фаз с различной ориентацией полной намагниченности в кристалле. Показано, что экспериментально наблюдаемое состояние с намагниченностью, направленной вдоль орторомбической оси **a** становится основным только при наличии антисимметричного анизотропного обмена.

DOI: 10.31857/S1234567822110088, EDN: imdlbz

Связь магнитного и орбитального упорядочений в кристаллической решетке активно изучается в течение долгого времени [1–5]. Наиболее явно она проявляется в кристаллах с $3d$-ионами Mn^{3+} и Cu^{2+}, в которых на двух верхних e_g состояниях находится один электрон (дырка). Понижение симметрии кристаллического поля и снятие орбитального вырождения этих уровней сопровождаются искажением октаэдрического окружения магнитных ионов, при котором локальные оси орбитальных состояний распределяются по решетке с альтернированием. Спин-орбитальное взаимодействие связывает спиновые и орбитальные степени свободы, приводя к чередованию локальных главных осей магнитной анизотропии ионов, что, в конечном итоге, отражается на виде магнитного упорядочения кристалла. В настоящее время рассматриваются два основных механизма орбитального упорядочения (ОУ): электрон-фононное взаимодействие [2, 6–8] и суперобменный механизм Кугеля–Хомского [4, 7, 9, 10]. Независимо от того, какой из механизмов дает основной вклад в ОУ, понижение симметрии кристаллического поля приводит к смешиванию исходных функций e_g-состояний [2, 3, 9–13]. Это отражается как на магнитной одноионной анизотропии (ОА), так и на анизотропии обменного взаимодействия.

$PbMnBO_4$ является редким случаем ферромагнетика-изолятора, в котором вид магнитного упорядочения определяется цепочечной структурой из искаженных октаэдров MnO_6 с чередованием направления их локальных осей [14]. Четыре кристаллографические позиции ионов Mn^{3+} формируют при $T < T_c = 30.3$ К четырехподрешеточную ферромагнитную структуру [14, 15]. Пространственная группа кристалла $Pnma$ допускает три вида основного магнитного состояния $Pnm'a'$, $Pn'ma'$ и $Pn'm'a$ с ориентацией суммарного ферромагнитного момента $\mathbf{M} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ вдоль орторомбических осей **a**, **b** и **c** (фазы A, B и C) соответственно. Отсутствие центра инверсии между обменно-связанными ионами и сильное искажение локального окружения требуют при определении вида основного состояния учета как ОА, так и антисимметричного обмена (взаимодействия Дзялошинского–Мория (ДМ)). Целью работы является определение параметров одноионной анизотропии и взаимодействия Дзялошинского–Мория, при которых происходит экспериментально наблюдаемое упорядочение с $\mathbf{M}\|\mathbf{a}$ с учетом орбитального упорядочения ионов Mn^{3+}.

Главными фрагментами кристаллической структуры, определяющими магнитные свойства $PbMnBO_4$, являются соединенные ребрами линейные цепочки октаэдров MnO_6 с доминирующим ферромагнитным обменом, ориентированные вдоль орторомбической оси **b** (рис. 1). Более слабый ферромагнитный обмен между спинами соседних цепочек реализуется через группы ионов BO_3 и PbO_4 [15, 16]. Кислородные октаэдры, окружающие

1)e-mail: unonav@iph.krasn.ru

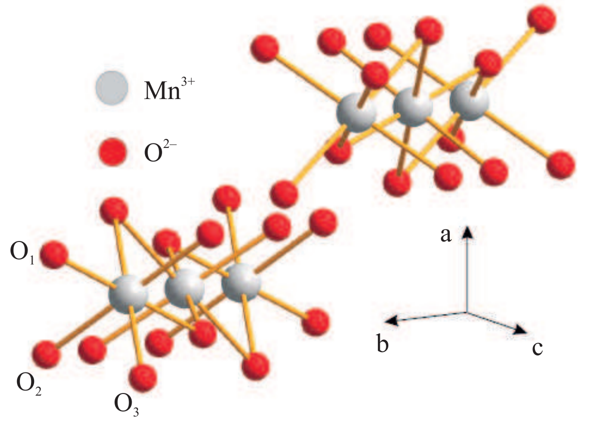

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фрагмент кристаллической структуры $PbMnBO_4$. Ионы B^{3+} и Pb^{2+} не показаны

ионы Mn^{3+} ($L=2$, $S=2$), сильно искажены – расстояния между ионами Mn^{3+} и O^{2-}, занимающими три неэквивалентные позиции O_1, O_2 и O_3 равны $s = 1.885$ Å, $m = 1.99$ Å и $l = 2.225$ Å, соответственно [14]. Основная электронная конфигурация иона марганца в сильном кристаллическом поле имеет вид $t_{2g}^3 e_g^1$. Тетрагональное искажение ($l > m, s$) снимает вырождение, существующее в чисто октаэдрическом поле (статический эффект Яна–Теллера), расщепляя верхние уровни энергии электронных состояний e_g с функциями $|0\rangle \propto |3z^2 - r^2\rangle/\sqrt{6}$ и $|2^s\rangle = (|2\rangle + |{-2}\rangle)/\sqrt{2} \propto |x^2 - y^2\rangle/\sqrt{2}$. Угловые части функций приведены в системе координат с осью z вдоль направления тетрагонального искажения – локальная ось zi направлена вдоль длинной диагонали октаэдра $\mathbf{z}i\|\mathbf{l}$ [2, 9, 11, 17]. Ромбическое искажение ($m \neq s$) смещает уровни энергии и смешивает e_g-функции. Нижним по энергии становится состояние с функцией

$$\Psi_e = \cos\delta|0\rangle - \sin\delta|2^s\rangle, \tag{1}$$

а верхним –

$$\Psi_h = \sin\delta|0\rangle + \cos\delta|2^s\rangle. \tag{2}$$

Знаки при коэффициентах выбраны для сохранения обозначений, использованных Абрагамом и Блини для функции Ψ_h [11]. В основном орбитальном состоянии электрон занимает уровень с функцией Ψ_e, оставляя состояние с Ψ_h пустым. Коэффициенты смешивания волновых функций (1) и (2) определяются нормальными модами орторомбического Q_2 и тетрагонального Q_3 искажений октаэдра [2]

$$Q_2 = \sqrt{2}(m - s), \quad Q_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}(2l - m - s), \tag{3}$$

$$\tan 2\delta = \frac{Q_2}{Q_3}. \tag{4}$$

Используя структурные данные для $PbMnBO_4$ [14], получаем

$$\cos\delta = 0.988, \quad \sin\delta = 0.153. \tag{5}$$

Угловые части волновых функций принимают вид

$$\Psi_e \propto \frac{1}{\sqrt{2}}|1.155z^2 - 0.73x^2 - 0.424y^2\rangle, \tag{6}$$

$$\Psi_h \propto \frac{1}{\sqrt{2}}|0.177z^2 + 0.9x^2 - 1.077y^2\rangle. \tag{7}$$

В дальнейшем проведем сравнение полученных значений с аналогичными параметрами в наиболее изученном орбитально упорядоченном перовските $LaMnO_3$ с такой же пространственной группой симметрии кристалла и близкими значениями локальных искажений кислородного октаэдра [17, 18]. Соответствующие коэффициенты функций (1), (2) $\cos\delta = 0.996$, $\sin\delta = 0.092$ показывают, что большее ромбическое искажение в $PbMnBO_4$ приводит к большему перемешиванию орбитальных e_g-функций. На рисунке 2 показано схематическое представление ори-

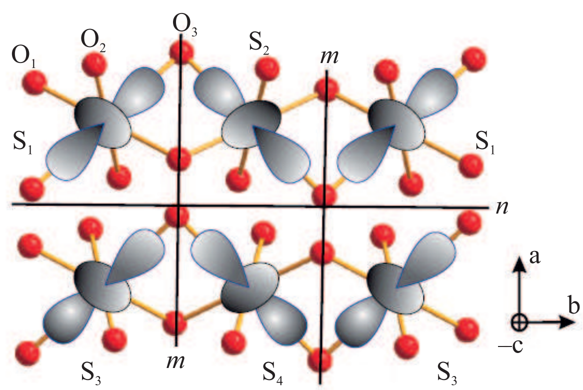

Рис. 2. (Цветной онлайн) Схематическое представление ориентации орбиталей Ψ_e, участвующих в образовании σ-связи, для цепочек с доминирующим обменом в кристаллической решетке $PbMnBO_4$. Показаны зеркальные плоскости симметрии m и диагональная плоскость скольжения n

ентации орбиталей Ψ_e, участвующих в образовании σ-связи, для цепочек с доминирующим обменом в кристаллической решетке $PbMnBO_4$. Максимальное перекрывание функций основного состояния происходит через ионы кислорода O_3, что и обеспечивает доминирующий ферромагнитный обмен через эти ионы [19].

Энергия ОА ионов Mn^{3+} в октаэдре с тетрагональным и ромбическим искажением имеет вид

$$H_{ai} = DS_{zi}^2 + E(S_{xi}^2 - S_{yi}^2), \tag{8}$$

где локальные оси анизотропии zi, xi и yi направлены вдоль длинных, средних и коротких осей октаэдров соответственно. Такой выбор системы координат позволяет зафиксировать знаки и соотношение между тетрагональной и ромбической компонентами $D < E < 0$ и связать эти величины с соответствующими искажениями октаэдра [2, 7, 11, 12]

$$\frac{E}{D} = \frac{\tan 2\delta}{\sqrt{3}} = 0.183. \tag{9}$$

ОУ сопровождается соответствующим распределением по решетке локальных осей ОА. Как было показано в рамках двухподрешеточной модели ферромагнетика [20], при угле между легкими осями анизотропии zi и орторомбической осью $\mathbf{b}$ $\beta = 47.9^0$ в основном состоянии полная намагниченность ферромагнетика $\mathbf{M}$ направлена вдоль оси $\mathbf{a}$ (фаза A), а нелинейная полевая зависимость намагниченности заканчивается скачком при завершении переориентации (фазовым переходом первого рода), что наблюдается экспериментально в $PbMnBO_4$ [15]. Для объяснения сильной магнитной анизотропии и основного состояния в этой работе также рассматривалась ОА с легкой осью вдоль длинной диагонали октаэдра. Однако в четырехподрешеточном ферромагнетике $PbMnBO_4$ плоскости длинных осей октаэдра соседних цепочек развернуты относительно орторомбической оси $\mathbf{a}$ на угол $\pm 30^0$ (рис. 1). В результате угол между длинными осями l и осью $\mathbf{a}$ $\alpha = 50^0$ становится больше угла β. В предельном случае сильного ферромагнитного обмена, когда подрешетки можно рассматривать коллинеарными, энергия анизотропии в фазе B будет меньше, чем в фазе A. В другом предельном случае, когда величина ОА больше межцепочечного обмена, магнитные моменты в каждой цепочке отклоняются от плоскости ab, угол между ними и легкими осями уменьшается, и энергия ОА фазы A становится ниже, чем энергия фазы B. Следовательно, существует пороговое соотношение между этими величинами, с которого основным состоянием становится фаза A, как это происходит в двухподрешеточной модели [20].

Вторая константа ОА E сильнее понижает энергию фазы A, чем фазы B, так как угол между осью xi и осью $\mathbf{a}$ меньше угла с осью $\mathbf{b}$. Отношение орторомбического и тетрагонального искажений октаэдра (4) позволяет определить только отношение параметров ОА (9). Во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию абсолютные значения параметров ОА D и E зависят от отношения λ^2/Δ, где λ – константа взаимодействия, а Δ – энергетическая щель между основной $t_{2g}^3 e_g^1$-конфигурацией и возбужденным состоянием [3, 11]. Последняя величина зависит от кристаллического поля и в разных кристаллах имеет разное значение. В настоящее время в литературе отсутствует какая-либо информация о ее величине в $PbMnBO_4$. Данные о константе спин-орбитального взаимодействия в ионе Mn^{3+} варьируются в широком диапазоне даже для одного кристалла. Таким образом, абсолютное значение параметра D остается неопределенным и может быть найдено из экспериментальных полевых зависимостей намагниченности [15].

Необходимость учета антисимметричного обмена (взаимодействия ДМ) [21, 22] следует из отсутствия в кристаллической структуре центра инверсии между взаимодействующими спинами. Центр инверсии на магнитном ионе определяет пространственное распределение взаимодействия – альтернирование направления вектора $\mathbf{D}_j$ при смещении координат спинов вдоль цепочки $i \to i+1$. Такой тип взаимодействия, как и неколлинеарность осей анизотропии, приводит к неколлинеарности магнитных моментов ферромагнитных подрешеток [23]. В зависимости от направления вектора $\mathbf{D}_j$ антисимметричный обмен может либо увеличивать неколлинеарногсть подрешеток, либо ее уменьшать. При этом уменьшается или увеличивается энергия фаз – в одной из фаз взаимодействие ДМ становится фрустрированным относительно одноионной анизотропии. При расчете энергии основного состояния доминирующий внутрицепочечный обмен позволяет в первом приближении ограничиться учетом антисимметричного обмена между ближайшими спинами внутри цепочек

$$H_{DM} = \mathbf{D}_{12}[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] + \mathbf{D}_{34}[\mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_4]. \tag{10}$$

Вектора $\mathbf{D}_{12}$ и $\mathbf{D}_{34}$ лежат в зеркальной плоскости m (ac), расположенной между взаимодействующими спинами [22] (рис. 2) и их ориентация зависит от геометрии обменных связей. Если обмен реализуется через один лиганд (одномостиковый обмен), вектор направлен ортогонально плоскости, содержащей магнитные ионы и лиганд [24–27]. Это правило справедливо и при обмене через два лиганда, лежащие в одной плоскости со спинами [28]. Однако при некопланарном обмене через два лиганда какой-либо расчет направления вектора взаимодействия ДМ в настоящее время отсутствует. Помимо двух независимых вкладов от отдельных обменных путей, будет существовать и “кольцевой” обменный путь антисимметричного обмена [29], который может существенно изменить общую величину и направление вектора. Следовательно, при дальнейшем учете влияния этого обмена необходимо учитывать возможность присутствия двух компонент вектора в плоскости симметрии. С учетом аксиальной и диагональной плоскостей симметрии структуры, расположенных между цепочками (рис. 2), для спинов подрешеток S_1-S_4 получаем $\mathbf{D}_{12}(D_a,0,D_c)$ и $\mathbf{D}_{34}(-D_a,0,D_c)$.

Диполь-дипольное взаимодействие при пространственно анизотропном распределении магнитных моментов дает существенный вклад в общую анизотропию магнетика [11]. Малое расстояние между ближайшими спинами в цепочках, ориентированных вдоль орторомбической оси $\mathbf{b}$ (2.97 Å) по сравнению с межцепочечным расстоянием (5.45 Å) приводит при ферромагнитном упорядочении к дополнительной легкоосной диполь-дипольной анизотропии вдоль этой оси и перенормировке изотропного обмена.

$$H_{dd}=\frac{g^2\mu^2}{b^3}\big(\mathbf{S}_{i,j}\mathbf{S}_{i+1,j}-3b^{-2}(\mathbf{S}_{i,j}\mathbf{b})(\mathbf{S}_{i+1,j}\mathbf{b})\big)= \\ = d\cdot\mathbf{S}_{i,j}\mathbf{S}_{i+1,j}-3d\cdot S^b_{i,j}S^b_{i+1,j}. \quad (11)$$

Для точечных магнитных диполей в цепочках Mn^{3+} получаем $3d=0.28$ K.

Для определения соотношений между параметрами анизотропных взаимодействий, при которых реализуется экспериментально наблюдаемая фаза А, проведем численную минимизацию энергии фаз А и В в приближении классических моментов подрешеток.

$$E=\frac{N}{2}\Big((J_1+d)(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3\mathbf{S}_4)+2J_2(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_2\mathbf{S}_4)+ \\ +\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\big(DS^2_{zi}+E(S^2_{xi}-S^2_{yi})\big)+\mathbf{D}_{12}[\mathbf{S}_1\times\mathbf{S}_2]+ \\ +\mathbf{D}_{34}[\mathbf{S}_3\times\mathbf{S}_4]-3d\cdot(S^b_1S^b_2+S^b_3S^b_4)\Big), \quad (12)$$

где J_1 – внутри- и J_2 – межцепочечный изотропные обмены. Межцепочечный обмен рассматривается только между ближайшими спинами в соседних цепочках. При минимизации энергии используются значения обменов, полученные с использованием полевой теории Гинзбурга–Ландау при описании квазиодномерного поведения $PbMnBO_4$ со значениями температуры упорядочения $T_c=30.3$ K и парамагнитной температуры Кюри $\Theta=49$ K [30],

$$J_1+d=-20.2\,\text{K},\quad J_2=-2.2\,\text{K}.$$

Близкие значения обменов были получены при расчетах с использованием функционала плотности [16, 19].

При минимизации энергии основного состояния четырехподрешеточного ферромагнетика в общем случае требуется варьировать 8 углов ориентации моментов подрешеток Θ_i,ϕ_i в полярной системе координат. Для $PbMnBO_4$ симметрия магнитных фаз А и В накладывает на углы ограничения, уменьшающие число независимых переменных до двух

$$\begin{aligned}&\text{Фаза А } (Pnm'a'): && \mathbf{S}_1(\Theta,\phi),\quad \mathbf{S}_2(\pi-\Theta,\phi),\\ & && \mathbf{S}_3(\Theta,-\phi),\quad \mathbf{S}_4(\pi-\Theta,-\phi);\\ &\text{Фаза В } (Pn'ma'): && \mathbf{S}_1(\Theta,\phi),\quad \mathbf{S}_2(\Theta,\phi+\pi),\\ & && \mathbf{S}_3(\Theta,-\phi),\quad \mathbf{S}_4(\Theta,\pi-\phi), \quad (13)\end{aligned}$$

где полярные углы отсчитываются от ромбической оси $\mathbf{b}$, а азимутальные – от оси $\mathbf{a}$. Минимизируя энергии фаз (12) и сравнивая их для различных значений одноионной анизотропии D, получаем в фазовом пространстве компонент вектора антисимметричного обмена, нормированных на внутрицепочечный обмен $(D_a/J_1, D_c/J_1)$, области существования двух основных состояний А и В с близкими энергиями (рис. 3). Для значений $|D|<|D_0|=4.7$ K в отсутствии взаимодействия ДМ основным состоянием является фаза В. При величине тетрагональной компоненты одноионной анизотропии, близкой к межцепочечному обмену $D\approx zJ_2/2=-4.04$ K, где z – число соседних цепочек, магнитные моменты в фазе А отклоняются от оси $\mathbf{a}$, угол между ними и легкой осью анизотропии уменьшается и при $D=D_0$ энергии фаз сравниваются. При дальнейшем увеличении абсолютной величины анизотропии основным состоянием становится фаза А. Положительное значение компоненты вектора антисимметричного обмена D_c

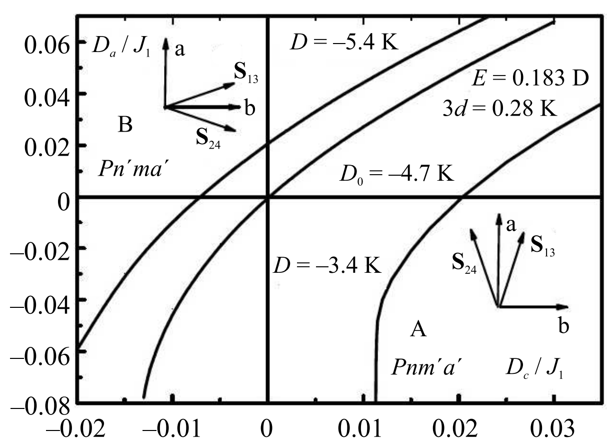

Рис. 3. Граница между фазами А и В при различных значениях параметра одноионной анизотропии D на плоскости нормированных компонент антисимметричного обмена с учетом диполь-дипольной анизотропии

увеличивает неколлинеарность спинов в фазе А и понижает ее энергию – граница между фазами смещается в область меньших значений D.

Сравнение полученного отношения параметров ОА с имеющимися данными требует сопоставления используемых систем координат. В используемой системе малое ромбическое искажение, как и в других кристаллах с ионами Mn^{3+}, приводит к малому примешиванию функции $|2^s\rangle$ к функции $|0\rangle$ [11, 17]. При описании ОУ в перовскитах часто используются орбитальные функции с осью z, направленной вдоль средней диагонали искаженного октаэдра $\mathbf{z}\|\mathbf{m}$ [3, 7, 10, 12, 13]. Такой выбор системы координат приводит к формальной замене $l \leftrightarrow m$ в выражениях для тетрагональной и ромбической мод (3) искажений октаэдра и сильному перемешиванию исходных орбитальных функций $|0\rangle$ и $|2^s\rangle$ в собственных функциях электронного (1) и дырочного (2) состояний. При этом параметры одноионной анизотропии $D' \approx -E' > 0$ перестают отражать тетрагональные и ромбические искажения отдельно, становясь смешанными характеристиками искажения октаэдрического кристаллического поля. Это усложняет сопоставление рассчитанной ОА с кристаллографическими данными о лигандном окружении и сравнение с параметрами, используемыми при анализе резонансных исследований. При анализе спектров ЭПР изолированных ионов параметр D соответствует тетрагональному, а E – ромбическому искажениям [11, 31]. Выбор оси z вдоль направления максимального искажения (длинной диагонали l) не только имеет простой физический смысл направления преимущественной ориентации электронной орбитали с меньшей энергией к более удаленным лигандам [11], но и очевидную асимптотику нормальных мод (3) и волновых функций при предельных значениях диагоналей октаэдра l, m и s. Чисто тетрагональному искажению $m = s$ с $\delta = 0$ и $E = 0$ соответствует в системе координат с $z\|m$ тетрагональное искажение с легкой осью x и $\delta = 120^0$ [32]. В используемой в работе системе координат при $m \to l$ $\tan 2\delta \to \sqrt{3}$ и опять получаем случай тетрагонального искажения, но с короткой осью y. При этом нижняя по энергии орбитальная функция $\Psi_e \to |z^2 - x^2\rangle$ имеет электронную плотность, распределенную от оси y. Одноионная анизотропия $D = E < 0$ становится одноосной с трудной осью y $DS^2_{zi} + E(S^2_{xi} - S^2_{yi}) = -2ES^2_{yi} + \text{const}$.

Единственные прямые измерения ОА из данных ЭПР спектра Mn^{3+} в TiO_2 [31] дают значения $D = -4.9\,\text{K}$, $|E| = 0.167\,\text{K}$. Таким образом, отношение $E/D = 0.034$ значительно меньше отношения, следующего из искажений октаэдров в $LaMnO_3$ [17, 18] и $PbMnBO_4$ [14] 0.11 и 0.183, соответственно. Провести аналогичные расчеты для изолированных ионов в какой-либо матрице не представляется возможным, поскольку неизвестны локальные искажения при таком замещении. Можно только предположить значительно большее тетрагональное искажение в данном случае. Для $LaMnO_3$ в системе координат с локальной осью z вдоль длинной диагонали октаэдра $D = -3.4\,\text{K}$, $E = -0.46\,\text{K}$, $E/D = 0.134$ [13].

Так же, как и в $PbMnBO_4$, в $LaMnO_3$ отсутствие центра инверсии между спинами и значительные искажения октаэдров приводят к взаимодействию ДМ с вектором, имеющим соответствующее распределение в кристалле [33]. Но и без учета такого распределения эффективное взаимодействие ДМ, одинаковое для всех обменных связей между ферромагнитными плоскостями в $LaMnO_3$, используемое для объяснения слабого ферромагнитного момента и результатов резонансных исследований, дает порядок величины взаимодействия, сравнимый с ОА [34–37]. Анализ высокотемпературного спектра ЭПР в $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_3$ [38] также дал близкие по величине абсолютные значения ОА и антисимметричного обмена.

Приведенные выше значения ОА в $LaMnO_3$ использовались в работе [13] для объяснения полевой зависимости спектра антиферромагнитного резонанса (АФМР) без учета возможного влияния антисимметричного обмена. Учет влияния полученной в [38] величины взаимодействия ДМ на спектр АФМР показал отсутствие качественного изменения как магнитной структуры, так и спектра [39], что имеет простое объяснение. Ориентация намагниченности в ферромагнитных слоях $LaMnO_3$ вдоль орторомбической оси $\mathbf{b}$ определяется ОА, легкая ось которой, направленная вдоль длинной диагонали октаэдра, имеет с этой осью наименьший угол. В этом отношении $PbMnBO_4$ принципиально отличается от $LaMnO_3$ – его энергия ОА ниже в фазе B, а экспериментально наблюдаемое основное состояние с симметрией $Pnm'a'$ реализуется только при учете влияния антисимметричного обмена. Такая ситуация наблюдается в ортоферритах, где анизотропия определяется конкуренцией взаимодействия ДМ с относительно слабыми вкладами, такими как магнитодипольный и одноионный [27].

Совместное влияние ОА и взаимодействия ДМ на основное состояние и полевые зависимости намагниченности в рамках двухподрешеточной модели ферромагнетика было исследовано в работе [40]. Было показано, что наблюдаемая в $PbMnBO_4$ нелинейная зависимость намагниченности со скачком при завершении переориентации может быть объяснена при близких по абсолютной величине значениях параметров анизотропных взаимодействий $D \approx -3$ K и $D_c \approx 3.3$ K.

Результатом анализа основного состояния является также определение знака компоненты D_c вектора ДМ. Наблюдаемое экспериментально состояние с намагниченностью вдоль орторомбической оси **a** реализуется при $D_c > 0$ (рис. 3). Обратное неравенство приводило бы к намагниченности вдоль оси **b**.

1. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
2. J. Kanamori, J. Appl. Phys. **31**, 14S (1960).
3. G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 606 (1970).
4. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
5. Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
6. L. E. Gonchar' and A. E. Nikiforov, Phys. Rev. B **88**, 094401 (2013).
7. M. Snamina and A. Oles, Phys. Rev. B **94**, 214426 (2016).
8. L. E. Gonchar', J. Magn. Magn. Mater. **465**, 661 (2018).
9. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **64**, 1429 (1973).
10. E. Pavarini and E. Koch, Phys. Rev. Lett. **104**, 086402 (2010).
11. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1972), т. 1 [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970), v. 1].
12. J. Rodrigiez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsand, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **57**, R3189 (1998).
13. Л. Е. Гончарь, А. Е. Никифоров, С. Е. Попов, ЖЭТФ **118**, 1411 (2000).
14. H. Park, R. Lean, J. E. Greedan, and J. Barbier, Chem. Mater. **15**, 1703 (2003).
15. A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin, A. Balaev, M. Kolkov, and V. Tugarinov, J. Magn. Magn. Mater **414**, 82 (2016).
16. H.-J. Koo aand M.-H. Whangbo, Solid State Commun. **149**, 602 (2009).
17. Th. Proffen, R. G. DiFrancesco, S. G. L. Billinge, E. L. Brosha, and G. H. Kwei, Phys. Rev. B **60**, 9973 (1999).
18. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodrigiez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).
19. H. Xiang, Y. Tang, S. Shang, and Z. He, J. Phys: Condens. Matter **28**, 276003 (2016).
20. С. Н. Мартынов, ФТТ **62**, 1036 (2020).
21. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
22. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
23. S. V. Vonsovsky and E. A. Turov, J. Appl. Phys. **30**, 9S (1959).
24. F. Keffer, Phys. Rev. **126**, 896 (1961).
25. А. С. Москвин, И. Г. Бострем, ФТТ **19**, 1616 (1977).
26. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин, И. Ф. Мирсаев, В. В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, М. (2001), с. 104.
27. А. С. Москвин, ЖЭТФ **159**, 607 (2021).
28. А. С. Москвин, ЖЭТФ **131**, 1048 (2007).
29. M. V. Eremin and Yu. V. Rakitin, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, L259 (1982).
30. A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, and M. Gorev, J. Magn. Magn. Mater. **471**, 416 (2019).
31. H. J. Gerritsen and E. S. Sabiski, Phys. Rev. **132**, 507 (1963).
32. Л. Е. Гончарь, ФТТ **61**, 841 (2019).
33. I. Soloviev, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **76**, 4825 (1996).
34. M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, and R. D. Sanchez, Phys. Rev. B **60**, 10199 (1999).
35. V. Skumryev, F. Ott, J. M. D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Goudart, and A. Revcolevschi, Eur. Phys. J. B **11**, 401 (1999).
36. H. I. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, and S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 12155 (1999).
37. A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov, A. Loidl, V. Yu. Ivanov, A. A. Muchin, and A. M. Balbashov, Phys. Rev. B **62**, 5685 (2000).
38. J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov, V. A. Ivanshin, R. M. Eremina, H.-A. Krug von Nidda, A. A. Muchin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Phys. Rev. B **65**, 104440 (2002).
39. A. A. Mozhegorov, L. E. Gonchar', and A. E. Nikiforov, Low Temp. Phys. **33**, 229 (2007).
40. С. Н. Мартынов, ФТТ **63**, 1090 (2021).