

Анизотропные обменные взаимодействия в ферромагнетике PbMnVO_4

С. Н. Мартынов¹⁾

Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр

“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 22 марта 2024 г.

После переработки 23 апреля 2024 г.

Принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Численной минимизацией энергии основного состояния в приближении классических магнитных моментов рассчитана полевая зависимость намагниченности вдоль трудных направлений для четырех-подрешеточного ферромагнетика PbMnVO_4 . Из сравнения с экспериментальными кривыми намагниченности получены значения параметров анизотропных взаимодействий: констант одноионной анизотропии второго порядка, величины и направления вектора антисимметричного обмена и значения тензора симметричного анизотропного обмена. Направление вектора взаимодействия Дзялошинского–Мория близко к орторомбической оси c . Тензор симметричного обмена имеет почти одноосный вид с направлением легкой оси ортогонально вектору антисимметричного обмена. Рассчитаны изменения энергии каждого анизотропного взаимодействия в процессе переориентации намагниченности.

DOI: 10.31857/S1234567824110119, EDN: ALPQZT

Определение параметров магнитных взаимодействий является приоритетной задачей изучения каждого магнетика. Изоструктурная группа орторобатов со структурой мультита AMBO_4 (пространственная группа $R\bar{3}m$) отличается большим разнообразием оптических, упругих, электрических, магнитных и мультиферроидных свойств [1–15]. Анизотропия этих свойств в значительной степени определяется цепочечной структурой из связанных ребрами октаэдров MO_6 , ориентированной вдоль орторомбической оси b (рис. 1). Магнитные кристаллы с $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ [2–12], а также смешанные и диамагнитно разбавленные соединения [13–15] обладают ярко выраженной магнитной анизотропией, которая обусловлена как одно-, так и двухионными взаимодействиями. Прежде всего анизотропия проявляется в полевой зависимости намагниченности вдоль разных направлений в кристалле. В большинстве реальных магнетиков влияние различных анизотропных взаимодействий приводит к нелинейной полевой зависимости, и для корректного выделения вкладов этих взаимодействий требуется анализ полной зависимости вплоть до намагниченности насыщения. Такой анализ в реально достижимых магнитных полях, может быть проведен только в случае ферромагнитного упорядочения в кристалле, когда насыщение достигается в полях сравнимых

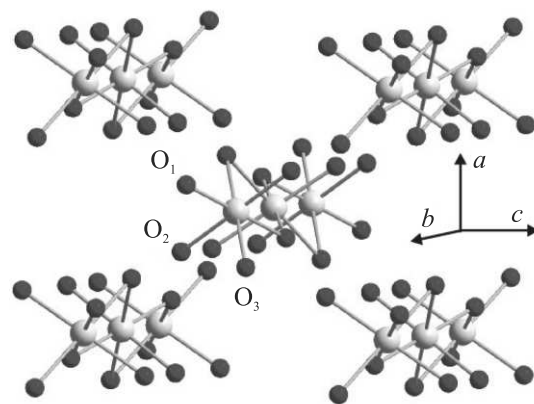


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фрагмент кристаллической структуры PbMnVO_4 . Ионы V^{3+} и Pb^{2+} не показаны. Показана ориентация орторомбических осей a , b и c кристалла

с величиной анизотропии. Тогда как в случае антиферромагнитного упорядочения насыщение (спин-флип переход) требует полей, сравнимых с изотропным обменом. Среди орторобатов PbMnVO_4 является единственным магнетиком с ферромагнитным упорядочением, что определяет его особое значение в исследовании анизотропии магнитных мультитов.

Отсутствие центра инверсии между магнитными ионами Mn^{3+} предполагает возможность существования антисимметричного обмена (взаимодей-

¹⁾e-mail: unonav@iph.krasn.ru

ствия Дзялошинского–Мория (ДМ взаимодействия) [16, 17]

$$H_{DM} = \mathbf{D}_{n,n'}[\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n'}]. \quad (1)$$

Направление вектора $\mathbf{D}_{n,n'}$ и его величина в значительной степени определяют магнитную анизотропию [18]. Вектор обмена между ионами Mn^{3+} в цепочках, связанных доминирующим изотропным обменом J_0 ($n = 1, 3, n' = 2, 4$), лежит в зеркальной плоскости симметрии m между взаимодействующими ионами (**ac**) (рис. 2). Учитывая, что обменные

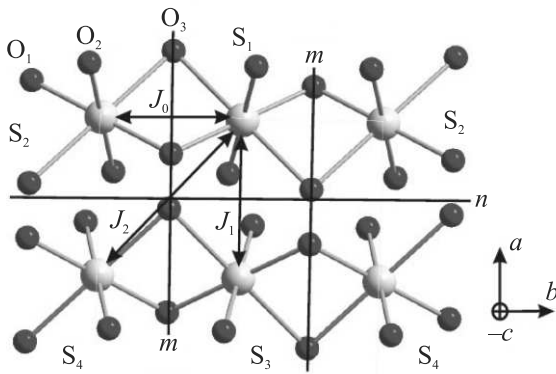


Рис. 2. (Цветной онлайн) Проекция кристаллической структуры PbMnVO_4 на плоскость (ab) . Показаны зеркальные плоскости симметрии m , диагональная плоскость скольжения n и изотропные обменные взаимодействия внутри (J_0) и между (J_1 и J_2) цепочками

взаимодействия между спинами в цепочках как изотропные, так и анизотропные реализуются через два лиганда O_1 и O_3 , не лежащие в одной плоскости с магнитными ионами (рис. 1) (некопланарный двухмостиковый обмен), определить заранее направление векторов $\mathbf{D}_{n,n'}$ нельзя. От соотношения между его компонентами вдоль осей **a** и **c** D_a и D_c зависит фазовая диаграмма основного состояния PbMnVO_4 [19] и полевые зависимости намагниченности.

ДМ взаимодействие, как правило, сопровождается симметричным анизотропным обменом (CAO) [20, 21]. Хотя для 3d-ионов абсолютные величины параметров его гамильтониана

$$H_A = \sum_{\alpha} A_{n,n'}^{\alpha} S_n^{\alpha} S_{n'}^{\alpha} \quad (2)$$

обычно меньше величины $\mathbf{D}_{n,n'}$, они дают вклад в энергию основного состояния уже в первом порядке, что может превышать вклад антисимметричного обмена. Целью настоящей работы является определение направления и величины вектора ДМ и компо-

нент тензора CAO в четырехподрешеточном ферромагнетике PbMnVO_4 из сравнения экспериментальных полевых зависимостей намагниченности вдоль трудных осей намагничивания кристалла с теоретическими кривыми, рассчитанными в приближении классических спинов.

Магнитные моменты ионов Mn^{3+} ($S = 2$, $L = 2$) обладают значительной одноионной анизотропией (ОА), связанной с сильными искажениями окружающих кислородных октаэдров (статический эффект Яна–Теллера). Анализ влияния этих искажений на параметры одноионной анизотропии второго порядка

$$H_a = DS_{zi}^2 + E(S_{xi}^2 - S_{yi}^2), \quad (3)$$

где x_i, y_i, z_i – локальные оси Mn-O_1 , Mn-O_2 , Mn-O_3 искаженных октаэдров (рис. 2), позволил определить отношение орторомбической и тетрагональной компонент ОА $E/D = 0.183$ [19]. Таким образом, подгоночным параметром при сравнении экспериментальных и расчетных кривых остается один одноионный параметр D . Промежуточная относительно орторомбических направлений ориентация локальных осей ОА и ее чередование при трансляции как вдоль, так и поперек магнитных цепочек приводит к четырем кристаллографическим позициям (четырем магнитным подрешеткам с $n, n' = 1 - 4$ (рис. 2)). Это чередование приводит к трем важным результатам – неколлинеарности магнитных моментов подрешеток, фазовому переходу первого рода при завершении переориентации в поле вдоль оси **b** [22, 23] и уменьшению влияния одноионной анизотропии на общую анизотропию ферромагнетика.

В магнитную анизотропию дает вклад и диполь-дипольное взаимодействие. Пространственно анизотропное распределение ближайших магнитных соседей вдоль оси **b** приводит к легкоосной диполь-дипольной анизотропии и перенормировке изотропного обмена [24]

$$H_{dd} = \frac{g^2 \mu_B^2}{b^3} (\mathbf{S}_{i,j} \mathbf{S}_{i+1,j} - 3b^{-2} (\mathbf{S}_{i,j} \mathbf{b})(\mathbf{S}_{i+1,j} \mathbf{b})) = d \cdot \mathbf{S}_{i,j} \mathbf{S}_{i+1,j} - 3d \cdot S_{i,j}^b S_{i+1,j}^b. \quad (4)$$

Для точечных магнитных диполей в цепочках Mn^{3+} с расстоянием между ближайшими ионами $b = 2.97 \text{ \AA}$ получаем $3d = 0.28 \text{ K}$. Взаимодействия со вторыми магнитными соседями и спинами соседних цепочек с ближайшим расстоянием $r = 5.45 \text{ \AA}$ дают практически изотропный вклад и в дальнейшем не учитываются. Анизотропия g -фактора для ионов Mn^{3+} мала [25], что подтверждается данными электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [26, 27] и одинаковой

величиной намагниченности насыщения $4\mu_B$ вдоль разных направлений в кристалле [5]. В расчетах принималось значение $g = 2$.

Изотропные обмены в PbMnVO_4 определялись в рамках полевой теории Гинзбурга–Ландау с учетом температуры магнитного упорядочения $T_c = 30.3 \text{ K}$ и температуры Кюри–Вейса $\Theta = 49 \text{ K}$ [8]

$$H_{ex} = J_0(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4) + \frac{z_1}{2}J_1(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4) + \frac{z_2}{2}J_2(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3), \quad (5)$$

$$J_0 + d = -20.2 \text{ K}, \quad z_1J_1 + z_2J_2 = -8.8 \text{ K}.$$

Распределение изотропных межцепочечных обменов по двум различным путям (рис. 2) влияет на неколлинеарность подрешеток и, следовательно, на параметры анизотропных взаимодействий, описывающие экспериментальные зависимости. В данной работе используются значения обменов $J_1 = 0$, $z_2J_2 = -8.8 \text{ K}$, которые коррелируют с оценками для PbMnVO_4 $|J_1| \ll |J_2|$ в теории функционала плотности [3].

Анизотропные обменные взаимодействия (1), (2) учитываются только между спинами с доминирующим внутрицепочечным обменом. Плоскости скольжения кристалла между цепочками a и n меняют проекции вектора D_a и ориентацию осей тензора САО у соседних цепочек. Инвариантность бесшпурового тензора САО относительно зеркальной плоскости m (ac) требует ортогональности одной из главных осей тензора этой плоскости и нахождения двух других в m . Учитывая вероятную симметричную связь обоих анизотропных обменов [20, 21], одна из осей тензора в плоскости m с компонентой A^D выбрана вдоль вектора $\mathbf{D}_{nn'}$

$$H_A = A^D(S_1^D S_2^D + S_3^{D'} S_4^{D'}) + A^b(S_1^b S_2^b + S_3^b S_4^b) + A^e(S_1^e S_2^e + S_3^{e'} S_4^{e'}), \quad A^D + A^b + A^e = 0. \quad (6)$$

Компонента A^b направлена вдоль оси $\mathbf{b}$, а ось с A^e ортогональна двум первым.

Расчет основного состояния при $T = 0 \text{ K}$ проводился в приближении классических магнитных моментов минимизацией энергии по углам ориентации моментов подрешеток $S_1 - S_4$ в стандартном пакете Wolfram Mathematica для различных значений параметров $D, D_{12} = D_{34}, \phi_{DM}, A^D, A^b$, с последующим вычислением проекций моментов подрешеток на направление магнитного поля

$$M_{b,c} = \frac{g\mu_B}{4} \sum_{i=1}^4 S_i \cos \Theta_i.$$

Угол направления вектора $\mathbf{D}_{12}$ ϕ_{DM} отсчитывается от орторомбической оси $\mathbf{a}$. В общем случае ориентация моментов 4-х подрешеток требует определения 8 углов в полярной системе координат. Магнитное поле, направленное вдоль осей кристалла $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, лежит в плоскостях симметрии n и m , соответственно. При этом симметрия углов ориентации моментов относительно соответствующих плоскостей сохраняется:

$$\begin{aligned} \mathbf{h} \parallel \mathbf{b}: \quad & \mathbf{S}_1(\Theta_1, \phi_1), \quad \mathbf{S}_2(\Theta_2, \phi_2), \\ & \mathbf{S}_3(\Theta_1, -\phi_1), \quad \mathbf{S}_4(\Theta_2, -\phi_2); \\ \mathbf{h} \parallel \mathbf{c}: \quad & \mathbf{S}_1(\Theta_1, \phi_1), \quad \mathbf{S}_2(\Theta_1, -\phi_1), \\ & \mathbf{S}_3(\Theta_3, \phi_3), \quad \mathbf{S}_4(\Theta_3, -\phi_3), \end{aligned} \quad (7)$$

где полярные углы отсчитываются от направления магнитного поля, а азимутальные – от оси $\mathbf{a}$. Таким образом, при направлении поля вдоль осей кристалла минимизация проводится по четырем независимым углам. Переориентация суммарного магнитного момента $\mathbf{M}$ от оси $\mathbf{a}$ (фаза А с магнитной симметрией $\text{Pnm}'a'$) заканчивается фазами В ($\text{Pn}'ma'$) и С ($\text{Pn}'m'a$) с углами $\Theta_2 = \Theta_1, \phi_2 = \phi_1 + \pi$ и $\Theta_3 = \Theta_1, \phi_3 = \phi_1 + \pi$, соответственно.

Полевая зависимости проекций намагниченности кристалла PbMnVO_4 в полях, приложенных вдоль орторомбических осей детально исследовалась в широком диапазоне температур $4.2 \text{ K} < T < 77 \text{ K}$ [5]. Для анализа температурного изменения кривых намагниченности и сравнения с кривыми, рассчитанными при $T = 0 \text{ K}$ для полей вдоль трудных направлений $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ на рис. 3а и б приведены по три кривые с $T = 4.2, 10$, и 20 K , взятые из данной работы. Характерной особенностью полевых зависимостей в кристалле является сильная нелинейность в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, которая заканчивается скачком намагниченности (при $T = 0 \text{ K}$) в поле H_b – ориентационным фазовым переходом первого рода. Кривая намагниченности в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ имеет слабую нелинейность и заканчивается переходом второго рода в поле H_c . Такое качественное различие кривых объясняется разной неколлинеарностью проекций легких осей ОА на плоскости (ab) и (ac) кристалла и сильной зависимостью от этой неколлинеарности кривых намагниченности [22]. Неколлинеарность подрешеток $S_1 - S_4$ не превышает 0.2 радиана и переориентация от фазы А с $\mathbf{M} \parallel \mathbf{a}$ к фазам В и С происходит в окрестности плоскостей (ab) и (ac), соответственно. Угол между проекциями легких осей М–О₃ для спинов в цепочках на плоскости (ab) близок к $\pi/2$. В то же время угол между проекциями легких осей для спинов соседних цепочек на плоскость (ac) составляет $\pi/3$. В резуль-

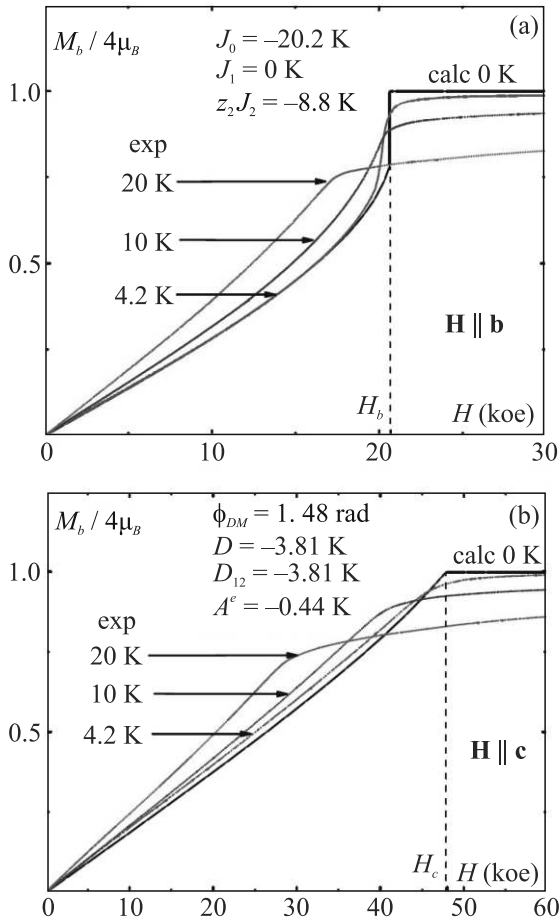


Рис. 3. (Цветной онлайн) Полевые зависимости проекций намагниченности M_b и M_c вдоль трудных направлений в кристалле. Цветные кривые – экспериментальные кривые для разных температур [5], черные – расчетные кривые для $T = 0$ K

тате переориентация $\mathbf{M}$ заканчивается фазовыми переходами первого и второго рода, соответственно.

Практически точное совпадение рассчитанной при $T = 0$ K кривой M_b с экспериментальной кривой намагниченности при $T = 4.2$ K до полей близких к полю перехода первого рода и различие соответствующей зависимости M_c коррелируют с разной температурной зависимостью полей анизотропии, полученной в [5]. При $H \parallel b$ в низкотемпературной области поле практически не меняется, в то время как при $H \parallel c$ зависимость поля анизотропии от температуры при $T \leq 4.2$ K сохраняется. В окрестности перехода первого рода существует гистерезис кривых намагниченности [22]. При конечных температурах состояние с промежуточными значениями углов Θ_n (угловая АВ фаза) и состояние с $\mathbf{M} \parallel b$ (фаза В) с близкими энергиями смешиваются. Это приводит к увеличению экспериментально наблюдаемой намагниченности при $H < H_b$ и ее уменьшению при $H > H_b$ в окрестности фазового перехода первого рода.

Расчетные кривые соответствуют параметрам анизотропии

$$\begin{aligned} D &= -3.81 \pm 0.03 \text{ K}, \quad \phi_{DM} = 1.48 \pm 0.02 \text{ радиана}, \\ D_{12} &= 2.53 \pm 0.05 \text{ K}, \quad A^D = 0.21 \pm 0.03 \text{ K}, \\ A^b &= 0.23 \pm 0.03 \text{ K}. \end{aligned} \quad (8)$$

Изменения параметров в указанных пределах соответствуют относительному отклонению расчетных кривых на ± 0.03 от приведенных на рис. 3. Отметим почти одноосный вид тензора САО с легкой осью $A^e = -A^D - A^b = -0.44$ K ортогональной вектору $\mathbf{D}$ и близкой к орторомбической оси $\mathbf{a}$. Ориентация осей анизотропных обменов оказывает сильное влияние на нелинейность кривых намагничивания и поля завершения переориентации. При ориентации $\mathbf{D}_{nn'}$, близкой к орторомбической оси $\mathbf{c}$, и легкой оси тензора, близкой к оси $\mathbf{a}$, угол между легкими направлениями намагниченности в плоскости (ac) соседних магнитных цепочек мал, и кривая намагниченности M_c имеет малую нелинейность (рис. 3).

Промежуточные ориентации осей анизотропных взаимодействий относительно кристаллографических осей приводит к эффективному усреднению вкладов от каждой магнитной подрешетки. Поэтому вклад каждого анизотропного взаимодействия E_{ai} при переориентации полного магнитного момента $\mathbf{M}$ определяется изменением его энергии в поле

$$\Delta E_{ai} = E_{ai}(H) - E_{ai}(A),$$

где $E_{ai}(A)$ – энергия в фазе А. На рисунке 4а и б показаны изменения энергии одноионной анизотропии E_a , анизотропных обменов E_{DM} , E_A и диполь-дипольной анизотропии E_{dd} на один ион в полях приложенных вдоль осей $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, соответственно. Изменения энергии анизотропных обменов в поле, приложенном вдоль оси $\mathbf{b}$, сопоставимы с изменением энергии одноионной анизотропии, а в поле, приложенном вдоль оси $\mathbf{c}$, суммарное изменение энергии анизотропных обменов даже превышает ее. Таким образом, для корректного описания статических анизотропных свойств мультитов учет двухионных анизотропных взаимодействий является необходимым.

Параметры анизотропных взаимодействий, описывающие эксперимент, зависят от выбора модели и приближений, использованных в расчетах. В рассмотренной модели отсутствуют анизотропные взаимодействия между цепочками и ОА четвертого порядка, влияющая на границы между магнитными

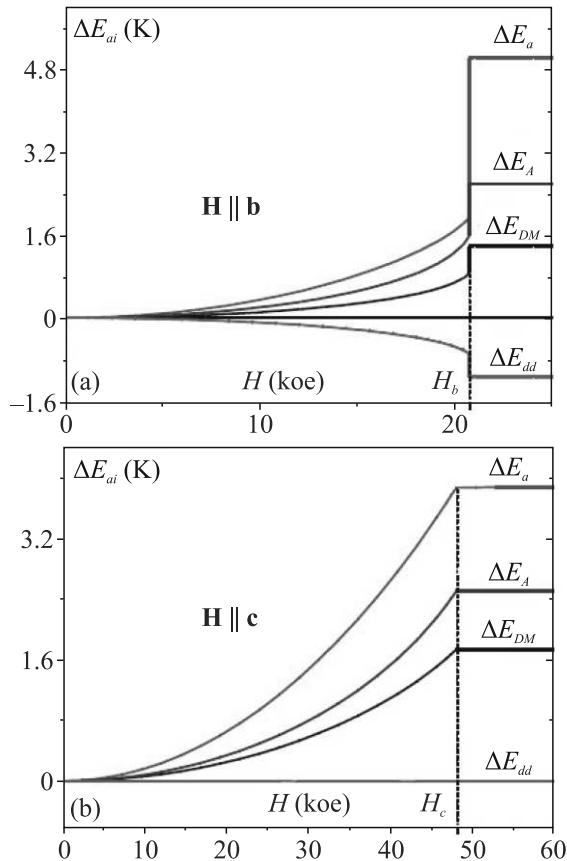


Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение энергии анизотропных взаимодействий (1)–(4) при переориентации намагниченности в поле, приложенном а) вдоль оси **b** и б) вдоль оси **c**

фазами [28]. Серьезным допущением, способным заметно изменить величины (8), является выбор схемы изотропного межцепочечного взаимодействия. В теории функционала плотности [3] рассматривались энергии строго коллинеарных магнитных структур и анизотропные взаимодействия не учитывались. Значения энергии межцепочечных обменов, полученные из разностей энергии коллинеарных структур, сравнимы с энергиями неучтенных взаимодействий (рис. 4).

Учет ОА и ДМ взаимодействия в статических и резонансных исследованиях проводился для наиболее детально изученного манганита $LaMnO_3$ со структурой перовскита [27, 29–33]. Были получены близкие значения обеих величин порядка 1 К и отмечена необходимость совместного учета этих взаимодействий для определения как магнитной структуры, так и резонансных свойств – щели АФМР в упорядоченной и ширины линии ЭПР в парамагнитной фазах. Более детальное сравнение с параметрами анизотропии (8) нецелесообразно из-за суще-

ственных структурных различий в этих манганитах. Искращения кислородных октаэдров в $PbMnVO_4$ значительно сильнее [2], что определяет большую величину ОА, а сами октаэдры соединяются не вершинами, а ребрами. Последнее различие определяет главную особенность – двухмостиковый некопланарный обмен между ионами Mn^{3+} через ионы кислорода O_1 и O_3 (рис. 1, 2). Если для одномостиковых обменов в $LaMnO_3$ направление векторов антисимметричных обменов фиксируется правилом Кеффера

$$\mathbf{D}_{n,n'} \propto [\mathbf{r}_n \times \mathbf{r}_{n'}],$$

где $\mathbf{r}_{n,n'}$ – вектора связей $O - M_{n,n'}$ [18, 27, 34, 35.], то при кольцевом некопланарном обмене [36, 37] направление вектора $\mathbf{D}$ не определяется простой суммой от двух независимых обменных путей. В работе [6] был сделан вывод о главной роли внутрицепочечного обмена в основном состоянии через ионы O_3 . В случае такого одномостикового обмена направления векторов ДМ взаимодействия в соседних цепочках составляют углы с осью **c** $\Theta_{O_3} \approx \pm 0.52$ радиана, что приводило бы к сильной нелинейности полевой зависимости намагниченности в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и фазовому переходу первого рода при H_c . Малая нелинейность $M_c(H)$ указывает на двухмостиковый характер внутрицепочечного обмена, когда обмен через ионы O_1 (и, возможно, O_3) реализуется через возбужденные состояния ионов Mn^{3+} [29, 37–41].

Симметричный анизотропный обмен в $LaMnO_3$ в перечисленных работах не учитывался. Влияние обоих типов анизотропных обменов на температурную, угловую и частотную зависимости ширины линии ЭПР исследовалось для квазиодномерных магнетиков с двухмостиковым обменом между спинами с $S = 1/2$. При копланарном обмене через два пути вектора антисимметричного обмена ортогональны плоскости взаимодействия [38, 39]. При обмене через симметричные пути, когда суммарное ДМ взаимодействие обращается в ноль, главная компонента тензора САО направлена ортогонально плоскости обменных связей и, так же, как и в $PbMnVO_4$, отрицательна [40–42]. Выбор направления главных осей тензора в плоскости симметрии m является приближением, уменьшающим число параметров анизотропии и, следовательно, упрощающем задачу. В общем случае при некопланарном обмене через различные обменные пути полный антисимметричный обмен может быть суммой неколлинеарных вкладов. Соответствующая сумма тензоров САО даст направления главных осей, не совпадающие с направлением $\mathbf{D}_{n,n'}$. Такой случай рассматривался в цепочечном антиферромагнетике $CuSe_2O_5$ с некопланарными пу-

тиями Cu–O–Se–O–Cu обменов [43]. Анализ температурной, частотной и угловой зависимостей ширины линии ЭПР привел к углу между направлением $\mathbf{D}_{n,n'}$ и осью САО, направленной вдоль цепочки, равному $\approx \pi/3$. При этом абсолютные величины параметров анизотропных обменов имели близкие значения 0.05J и 0.04J, где J – доминирующий изотропный обмен в цепочке, соответственно.

Анализ кривых намагниченности вдоль трудных направлений в ферромагнитном кристалле PbMnVO_4 проведен с учетом одноионной анизотропии, антисимметричного и симметричного анизотропных обменов и диполь-дипольного взаимодействия. Полученные величины параметров анизотропных взаимодействий имеют значение для изучения анизотропных и резонансных свойств как данного кристалла, так и других магнетиков со структурой мультита. Они также могут быть полезными для развития теории анизотропных обменов в этих магнетиках. Прежде всего это относится к наиболее активно исследуемому кристаллу PbFeVO_4 , поскольку теория ДМ взаимодействия разработана именно для магнетиков с S-ионами [18].

Автор благодарен А. И. Панкрацу, В. И. Зиненко и С. Н. Крыловой за полезные обсуждения работы.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. H. Park and J. Barbier, Acta Crystallogr. E **57**, 182 (2001).
2. H. Park, R. Lam, J. E. Greedan and J. Barbier, Chem. Mater. **15**, 1703 (2003).
3. H.-J. Koo and M.-H. Whangbo, Solid State Commun. **149**, 602 (2009).
4. A. Pankrats, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vorotynov, O. Bayukov, A. Eremin, M. Molokeev, S. Popkov, and A. Krasikov, J. Magn. Magn. Mater., **356**, 23 (2014).
5. A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin, A. Balaev, M. Kolkov, and V. Tugarinov, J. Magn. Magn. Mater. **414**, 82 (2016).
6. H. Xiang, Y. Tang, S. Shang, and Z. He, J. Phys: Condens. Matter **28**, 276003 (2016).
7. M. Curti, M. M. Murshed, T. Bredov, D. W. Bahnemann, T. M. Gesing, and C. B. Mendive, J. Mater. Sci. **54**, 13579 (2019).
8. A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, M. Gorev, J. Magn. Magn. Mater. **471**, 416 (2019).
9. J. Head, P. Manuel, F. Orlandi, M. Jeong, M. R. Lees, R. Lee, and C. Greaves, Chem. Mater. **32**(23), 10184 (2020).
10. M. A. Prosnikov, Phys. Rev. B **103**, 094443 (2021).
11. M. A. Prosnikov, M. E. Bai, M. I. Kolkov, A. I. Pankrats, R. V. Pisarev, and P. C. M. Cristianen, Phys. Rev. Res. **4**, 013004 (2022).
12. С. Н. Крылова, Кристаллография, **68**(5), 799 (2023).
13. M. M. Murshed, A. Rusen, R. X. Fischer, and T. M. Gesing, Mater. Res. Bull. **47**, 1323 (2012).
14. A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev, A. Shabanov, and A. Vasiliev, J. Magn. Magn. Mater. **497**, 165997 (2020).
15. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, М. И. Колков, ЖЭТФ **160**(5), 670 (2021).
16. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
17. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
18. А. С. Москвин, ЖЭТФ **159**, 607, (2021).
19. С. Н. Мартынов, Письма в ЖЭТФ **115**, 724 (2022).
20. L. Shekhtman, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman, Phys. Rev. B **47**(1), 174 (1993).
21. J. Choukroun, J.-I. Richard, and A. Stepanov, Phys. Rev. Lett. **87**(12), 127207 (2001).
22. С. Н. Мартынов, ФТТ **62**, 1036 (2020).
23. С. Н. Мартынов, ФТТ **63**, 1090 (2021).
24. А. Абрагам, Б. Блيني, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1972), т. 1, с. 550 [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, (1970), v. 1].
25. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов переходных групп*, Наука, М. (1972), с. 83.
26. H. J. Gerritsen and E. S. Sabiski, Phys. Rev. **132**, 507 (1963).
27. 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).
28. S. N. Martynov, J. Magn. Magn. Mater. **570**, 170520 (2023).
29. I. Soloviev, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **76**, 4825 (1996).
30. M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, and R. D. Sanchez, Phys. Rev. B. **60**, 10199 (1999).
31. 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).
32. H. I. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, and S. B. Oseroff, Phys. Rev. B. **60**, 12155 (1999).

33. A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov, A. Loidl, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* **62**, 5685 (2000).
34. F. Keffer, *Phys. Rev.* **126**, 896, (1961).
35. А. С. Москвин, *ФТТ* **12**, 3209, (1970).
36. M. V. Eremin and Yu. V. Rakitin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, L259 (1982).
37. V. K. Voronkova, M. V. Eremin, L. V. Mosina, and Yu. V. Yablokov, *Mol. Phys.* **50**, 379 (1983).
38. D. V. Zakharov, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, R. Klaessen, M. V. Eremin, S. Horn, and A. Loidl, *Phys. Rev. B.* **65**, 134445 (2002).
39. Z. Seidov, T. P. Gavrilova, R. M. Eremina, L. E. Svistov, A. A. Bush, A. Loidl, and H.-A. Krug von Nidda, *Phys. Rev. B.* **95**, 224411 (2017).
40. H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, M. V. Eremin, R. M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, and W. Assmus, *Phys. Rev. B.* **65**, 134445 (2002).
41. R. M. Eremina, M. V. Eremin, V. N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **68**, 014417 (2003).
42. S. Tornov, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony, *Phys. Rev. B* **60**, 10206 (1999).
43. M. Herak, A. Zorko, D. Arcon, A. Potocnik, M. Klanjsek, J. van Tol, A. Ozarovski, and H. Berger, *Phys. Rev. B.* **84**, 184436 (2011).