# СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ВДОЛЬ ОСИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА И БАЗИСНАЯ АНИЗОТРОПИЯ, ВЫЗВАННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИЯ И КУБИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ КРИСТАЛЛОВ FeBO<sub>3</sub>

С. Г. Овчинников<sup>\*</sup>, В. В. Руденко<sup>\*\*</sup>, А. М. Воротынов<sup>\*\*\*</sup>

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

> Поступила в редакцию 3 июля 2018 г., после переработки 6 сентября 2018 г. Принята к публикации 13 сентября 2018 г.

На основе спинового гамильтониана и с учетом кубического инварианта кристаллического поля и взаимодействия Дзялошинского – Мория слабый ферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка и базисная анизотропия кристаллов бората железа FeBO<sub>3</sub> рассчитаны во втором порядке теории возмущения.

**DOI:** 10.1134/S0044451019030131

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы бората железа были синтезированы довольно давно и хорошо изучены, но все же привлекают пристальное внимание исследователей как подходящие объекты для разработки различных моделей, связанных с магнетизмом [1]. Эти кристаллы имеют относительно простую решетку, высокую температуру Нееля, узкие линии антиферромагнитного резонанса [2] и ряд изоструктурных диамагнитных аналогов. Так (на кристаллах бората железа), Дмитриенко с соавторами в 2014 г. впервые определил знак и величину векторных компонент взаимодействия Дзялошинского-Мория [1]. Отметим, что работа [1] была подтверждена и использована в нашей работе, что следует из данных расчета и эксперимента по гексагональной анизотропии (разд. 4). В настоящей работе учитывается знак базисной гексагональной анизотропии FeBO3 и рассчитывается слабый ферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка кристаллов FeBO<sub>3</sub>, обусловленный влиянием кубического электрического поля и взаимодействием Дзялошинского-Мория. Расчеты были выполнены во втором порядке теории возмущений. Вычисленные матричные элементы, используемые в разд. 3, представлены в Приложении. Отметим, что свободная энергия рассматривалась ранее в работе [3], но в менее правильной, с точки зрения ее записи, форме, чем в настоящей работе, хотя и дает тот же результат. Для обменного члена использовалось приближение молекулярного поля. Количественная оценка полученных выражений для базисной гексагональной анизотропии и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка была сделана с использованием данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на изоструктурных борату железа кристаллах  $MBO_3 + Fe^{3+}$  (M = Ga, In, Sc, Lu) (см. разд. 4). Основные результаты этой работы представлены в разд. 5.

## 2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭНЕРГИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ И СЛАБОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО МОМЕНТА ВДОЛЬ ОСИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛОВ FeBO<sub>3</sub>

Магнитные свойства кристаллов бората железа описываются свободной энергией [4]

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> E-mail: sgo@iph.krasn.ru

<sup>\*\*</sup> E-mail: rvv@iph.krasn.ru

<sup>\*\*\*</sup> E-mail: sasa@iph.krasn.ru



Эффективные положения ионов  $BO_3^{3-}$  и кубических осей электрического поля для двух неэквивалентных положений иона M в решетке  $MBO_3$  (M = Fe, Ga, In, Lu, Sc) [5]

$$\Phi =$$

$$= M \left[ \frac{1}{2} B \mathbf{M}^{2} + \frac{1}{2} a \cos^{2} \theta + d_{DM} (L_{x} M_{y} - L_{y} M_{x}) + q \sin^{3} \theta \cos \theta \cos 3\varphi + t M_{z} \sin^{3} \theta \sin 3\varphi \right]; \quad (1)$$

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2}{M}, \quad \mathbf{L} = \frac{\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2}{M},$$
$$M = 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2| = Ng\beta sB_{5/2}(x),$$

 $\mathbf{M}_1, \, \mathbf{M}_2$  — намагниченности подрешеток, N — число Авогадро, q — фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  — магнетон Бора, S — спин иона железа, равный 5/2, и  $B_{5/2}(x)$  — функция Бриллюэна. Все константы в выражении (1) имеют размерность магнитного поля. Несмотря на относительно простую кристаллическую структуру FeBO<sub>3</sub> (структура кальцита), поведение магнитной системы при вращении антиферромагнитного вектора L в плоскости (111) относительно последних двух членов в (1) довольно сложное [3,4]. Такое сложное поведение (которое можно видеть, в частности, на рисунке, показывающем распределение осей кубического кристалла), полученное из спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кристаллах ScBO<sub>3</sub> +  $+ \text{Fe}^{3+}$  [5] и CaCO<sub>3</sub> + Mn<sup>2+</sup> [6], изоструктурных борату железа, характерно для эффективной базисной анизотропии, а также для вектора ферромагнетизма M вдоль оси третьего порядка кристалла FeBO<sub>3</sub>.

Первый член в уравнении (1) характеризует энергию изотропного обмена в кристалле; второй одноосную анизотропию; третий — взаимодействие Дзялошинского, приводящее к возникновению слабого ферромагнетизма в базисной плоскости (111); последние два члена — энергия анизотропии в плоскости (111);  $\theta$  и  $\varphi$  представляют собой полярный и азимутальный углы вектора **L**, отсчитываемого соответственно от оси третьего порядка (z) и от плоскости симметрии кристалла (оси x) (см. рисунок). Феноменологические выражения для эффективной базисной анизотропии и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка получены путем минимизации свободной энергии (1) по  $\theta$  и  $M_z$ и имеют вид [3,7]

$$E_q \sin^6 \theta \cos 6\varphi =$$

$$= -\frac{(qM)^2}{4M(a + d_{DM}^2/B)} \sin^6 \theta \cos 6\varphi, \quad (2)$$

$$M_z = -\frac{tM}{B} \sin^3 \theta \sin 3\varphi.$$

## 3. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ И СЛАБОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО МОМЕНТА ВДОЛЬ ОСИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛОВ FeBO<sub>3</sub> НА ОСНОВЕ СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА, УЧИТЫВАЮЩЕГО ВЛИЯНИЕ КУБИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО – МОРИЯ

Спиновый гамильтониан с учетом двух неэквивалентных положений ионов Fe<sup>3+</sup> и взаимодействия Дзялошинского – Мория имеет вид [3,8]

$$\hat{H} = g\beta \mathbf{H}_{j}^{eff} \mathbf{s}_{j} + \frac{1}{3} D_{cf} O_{2j}^{0} + \frac{F_{cf}}{180} O_{4j}^{0} - \frac{a_{cf}}{180} \times \\ \times \left[ O_{4j}^{0} - 20\sqrt{2} \left( O_{4j}^{3} \cos 3\alpha_{cfj} - \tilde{O}_{4j}^{3} \sin 3\alpha_{cfj} \right) \right] + \\ + d_{DM} (s_{x1} s_{y2} - s_{y1} s_{x2}). \quad (3)$$

Здесь первый член (энергия обменного взаимодействия) в уравнении (3) записан в приближении молекулярного поля, **s** — оператор спина иона,  $O_n^m$  являются эквивалентными операторами спинов, форма и матричные элементы которых приведены, например, в работах [9,10];  $\alpha_{cfj}$  является углом между проекциями оси кубического кристаллического поля на плоскость (111) и плоскостью симметрии кристалла в положении *j* (рисунок, см. более подробное описание в работах [7,8]). Второй, третий и четвертый члены (для постоянной Гамильтониана  $a_{cf}$ ) описывают взаимодействия аксиальной и кубической симметрии. Последний член описывает взаимодействие Дзялошинского – Мория. Запишем обменный член в (3) в нулевом приближении теории возмущений, взяв направление, определяемое углами  $\theta_j$  и  $\varphi_j$ , отсчитываемое от оси третьего порядка и в плоскости симметрии кристалла, соответственно, как ось квантования. Гамильтониан во вращающейся системе координат можно записать в виде [10] с выражениями, ответственными за взаимодействие Дзялошинского – Мория [11]:

$$\hat{H} = g\beta H_j^{eff} s_{zj} + \sum_{m=0}^2 a_{2j}^m O_{2j}^m + \sum_{m=0}^4 a_{4j}^m O_{4j}^m + \sum_{m=1}^4 \tilde{a}_{4j}^m \tilde{O}_{4j}^m + d_{DM} [(s_{x1}s_{x2}\cos\theta_1\cos\theta_2 + s_{y1}s_{y2} + s_{z1}s_{z2}\sin\theta_1\sin\theta_2)\sin(\varphi_2 - \varphi_1) + (s_{x1}s_{z2}\cos\theta_1\sin\theta_2 + s_{z1}s_{x2}\sin\theta_1\cos\theta_2) \times \\ \times \sin(\varphi_2 - \varphi_1) + (s_{x1}s_{y2}\cos\theta_1 - s_{y1}s_{x2}\cos\theta_2)\cos(\varphi_2 - \varphi_1) + (s_{z1}s_{y2}\sin\theta_1 - s_{y1}s_{z2}\sin\theta_2)\cos(\varphi_2 - \varphi_1)].$$
(4)

Здесь знаки вращающейся системы координат опущены для простоты, а  $\varphi_2 - \varphi_1 \approx 180^\circ$  — разность между ориентациями подрешеток j = 1 и j = 2. Учесть слабый ферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка и базисную анизотропию во втором приближении теории возмущений можно с помощью выражений  $\tilde{a}_{4j}^1 \tilde{O}_{4j}^1$ , где

$$\tilde{a}_{4j}^1 = -a_{cf} \left(\sqrt{2}/12\right) \sin^2 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j)$$

плюс последний член в (4):

$$|d_{DM}|(s_{z1}s_{y2}\sin\theta_1 - s_{y1}s_{z2}\sin\theta_2);$$

в формулах (1)–(4) значение  $d_{DM}$  для FeBO<sub>3</sub> отрицательно [1].

Выражение для энергии во втором порядке теории возмущений было приведено, например, в работе [12]:

$$W'' = \sum_{m'_1, m'_2} \frac{\langle m_1, m_2 | \hat{H}'' | m'_1, m'_2 \rangle \langle m'_1, m'_2 | \hat{H}'' | m_1, m_2 \rangle}{W^0_{m_1, m_2} - W^0_{m'_1, m'_2}},$$

где  $\hat{H}''$  — оператор возмущений,  $|m_1, m_2\rangle$  и  $|m'_1, m'_2\rangle$  — волновые функции ионов 1 и 2 соответственно в основном и возбужденном состояниях;  $m_1, m_2$  и  $m'_1, m'_2$  имеют смысл соответствующих магнитных квантовых чисел; и знаменатель — это разность между энергией основного и возбужденного состояний в нулевом приближении. Вычисленные матричные элементы, в которых константы  $\tilde{a}^1_{4j}$  и

тригонометрические функции в последнем члене уравнения (4) были опущены для простоты, представлены в Приложении. Уровни энергии в нулевом и втором приближениях теории возмущений в отношении приведенных выше выражений имеют вид

$$W_{j,\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} g \beta H_j^{eff} - s \sqrt{2} \frac{|d_{DM}| a_{cf}}{g \beta H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j),$$

$$W_{j,\pm 3/2} = \pm \frac{3}{2} g \beta H_j^{eff} + 9s \sqrt{2} \frac{|d_{DM}| a_{cf}}{2g \beta H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j),$$

$$W_{j,\pm 5/2} = \pm \frac{5}{2} g \beta H_j^{eff} - s^2 \sqrt{2} \frac{|d_{DM}| a_{cf}}{g \beta H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j).$$
(5)

Здесь, не теряя общности с конечным результатом (в приближении сильного обменного поля), мы предположили  $\sin \theta_1 = \sin \theta_2 = \sin \theta_j$  (см. последнее слагаемое в (4)). В выражении (5)  $|d_{DM}| = g\beta |H_{DM}/m|$ , где  $|d_{DM}|$  и |m| — соответственно абсолютные значения поля Дзялошинского – Мория и магнитного квантового числа. Окончательные выражения для энергетических уровней принимают вид

$$W_{j,\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} g \beta H_j^{eff} - 2s \sqrt{2} a_{cf} \frac{|H_{DM}|}{H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j), \\ W_{j,\pm 3/2} = \pm \frac{3}{2} g \beta H_j^{eff} + 3s \sqrt{2} a_{cf} \frac{|H_{DM}|}{H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j), \\ W_{j,\pm 5/2} = \pm \frac{5}{2} g \beta H_j^{eff} - s \sqrt{2} a_{cf} \frac{|H_{DM}|}{H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j). \end{cases}$$
(6)

При произвольных температурах вклад в слабый ферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка и константы базисной анизотропии будет определяться из свободной энергии кристалла

$$F = -\frac{NkT}{2} \sum_{j} \ln Z_j, \quad Z_j = \sum_{m_j} \exp\left(-\frac{W_{jm_j}}{kT}\right)$$

— сумма состояний *j*-го иона.

Разложим экспоненциальную функцию в выражении для свободной энергии кристалла в ряд по показателям  $(c(m_j)a_j(\theta_j, \varphi_j, \alpha_j))/kT$  Ограничивая рассмотрение членом линейного разложения, получим

$$F = -\frac{NkT}{2} \sum_{j} \ln \sum_{m_j} \exp\left(-\frac{g\beta H_j^{eff} m_j}{kT}\right) \times \\ \times \left(1 - \frac{c_j(m_j)a_j(\theta_j, \varphi_j, \alpha_j)}{kT}\right), \quad (7)$$
$$a_j(\theta_j, \varphi_j, \alpha_j) = s\sqrt{2} a_{cf} \frac{|H_{DM}|}{H_j^{eff}} \times \\ \times \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \sin 3(\varphi_j + \alpha_j),$$

 $c_j(m_j)$  имеют величины, полученные из уравнений (6) и (7). Проведя обозначения  $Y_j =$  $= \exp(-g\beta H_j^{eff}/kT)$  и суммируя по  $m_j$ , мы перепишем выражение для F в виде

$$F = -\frac{NkT}{2} \sum_{j} \ln \left\{ \left( Y_{j}^{1/2} + Y_{j}^{-1/2} \right) \left( 1 - \frac{2a_{j}}{kT} \right) + \left( Y_{j}^{3/2} + Y_{j}^{-3/2} \right) \left( \frac{1 + 3a_{j}}{kT} \right) + \left( Y_{j}^{5/2} + Y_{j}^{-5/2} \right) \left( \frac{1 - a_{j}}{kT} \right) \right\} = \\ = -\frac{NkT}{2} \sum_{j} \ln \left( z_{0j} - \frac{a_{j}}{kT} z_{2j} \right) = \\ = -\frac{NkT}{2} \sum_{j} \left\{ \ln z_{0j} + \ln \left( 1 - \frac{a_{j}}{kT} \frac{z_{2j}}{z_{0j}} \right) \right\},$$

где

$$z_{0j} = \frac{Y_j^5 + Y_j^4 + Y_j^3 + Y_j^2 + Y_j + 1}{Y_j^{5/2}},$$
  
$$z_{2j} = \frac{-Y_j^5 + 3Y_j^4 - 2Y_j^3 - 2Y_j^2 + 3Y_j - 1}{Y_j^{5/2}}.$$

Разлагая функцию  $\ln[1 - (a_j/kT)(z_{2j}/z_{0j})]$  в ряд по малому параметру  $(a_j/kT)(z_{2j}/z_{0j})$  и ограничи-

ваясь рассмотрением только линейного члена, получим

$$F = \frac{N}{2} \sum_{j} \left( a_j \frac{z_{2j}}{z_{0j}} \right). \tag{8}$$

Разлагая синусоидальные функции  $a_j$  в уравнениях (6) и (7), вводя азимутальные углы  $\varphi + \alpha$  и  $\varphi + \pi - \alpha$  для вектора антиферромагнетизма аналогично [13] и суммируя по j, мы приходим к выражению

$$F = \frac{N}{2}\sqrt{2} a_{cf} \frac{|H_{DM}|}{H^{eff}} r(Y) \sin^3 \theta [(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \times \sin 3\alpha \cos 3\varphi + (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \cos 3\alpha \sin 3\varphi].$$
(9)

В (9), согласно определению,  $\cos \theta_1 - \cos \theta_2 = 2 \cos \theta$ ,  $\cos \theta_1 + \cos \theta_2 = 2m_z$ . Запишем выражение для констант гексагональной анизотропии, которое следует из уравнений (1) и (9) в соответствии с одноионным вкладом [4]:

$$q_{cfDM} = N\sqrt{2} a_{cf}r(Y) \left\{ \frac{|H_{DM}|}{H^{eff}} \sin 3\alpha - \frac{1}{3}\cos 3\alpha \right\},$$
$$r(Y) = \frac{5}{2} \frac{z_2}{z_0} =$$
$$= \frac{5}{2} \frac{-Y^5 + 3Y^4 - 2Y^3 - 2Y^2 + 3Y - 1}{Y^5 + Y^4 + Y^3 + Y^2 + Y + 1}.$$
 (10)

Эта функция была введена Вольфом при расчете одноионной магнитной анизотропии кубических кристаллов [14]. В уравнении (10)  $a_{cf}$  выражается в единицах энергии.

Эффективное поле измеренной гексагональной анизотропии, которое следует из (2), (9) и (10), имеет вид

$$H_{qcfDM}\sin^{6}\theta\cos6\varphi = -\frac{a_{cf}^{2}[r(Y)/s]^{2}\left\{\left[|H_{DM}|/H^{eff}\right]\sin3\alpha - (1/3)\cos3\alpha\right\}^{2}}{2\left\{H_{A}(0) + \left[H_{DM}^{2}(0)\right]/H_{E}(0)\right\}B_{5/2}^{3}(x)}\sin^{6}\theta\cos6\varphi.$$
 (11)

Заметим, что в уравнении (11) отношение между эффективными полями  $H_{DM}/H^{eff}$ , умноженное на  $M = Ng\beta B_{5/2}(x)$  равно слабому ферромагнитному моменту [4]. Приравнивая энергию  $m_z$  в (1) к (9), получим

$$t = N \frac{\sqrt{2} a_{cf} |H_{DM}|}{H^{eff}} r(Y) \cos 3\alpha,$$

и затем определим в соответствии с (2)

$$m_z \sin^3 \theta \sin 3\varphi =$$
  
=  $-N \frac{\sqrt{2} a_{cf} |H_{DM}|}{B H^{eff}} r(Y) \cos 3\alpha \sin^3 \theta \sin 3\varphi.$ 

На основании этого выражения находим измеренный магнитный момент вдоль оси третьего порядка на моль кристаллического вещества FeBO<sub>3</sub>:

$$\sigma_z(T) = m_z M = -\sqrt{2} Ng\beta s B_{5/2}(x) \frac{a_{cf} |H_{DM}|}{2(H^{eff})^2} \times \frac{r(Y)}{s B_{5/2}(x)} \cos 3\alpha \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (12)$$

Здесь  $a_{cf}$  выражается в единицах поля (Э).

## 4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА БАЗИСНОЙ АНИЗОТРОПИИ И СЛАБОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО МОМЕНТА ВДОЛЬ ОСИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛОВ FeBO<sub>3</sub>, ВЫЗВАННОЙ КУБИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО – МОРИЯ

Теоретические оценки значений анизотропных взаимодействий в FeBO<sub>3</sub> (на основе одноионной модели) были выполнены с помощью экспериментально определенных (методом электронного парамагнитного резонанса ЭПР) констант спинового гамильтониана для изоструктурных борату железа кристаллов  $MBO_3 + Fe^{3+}$  (M = Ga, In, Sc, Lu).

Оценка с использованием уравнения (12) (с учетом кубического кристаллического поля и взаимодействия Дзялошинского–Мория во втором приближении теории возмущений) дает  $\sigma_z \sim \sim 1 \cdot 10^{-4}$  Гс·см<sup>3</sup>/г (при T = 0 K), что на порядок меньше одноионного вклада [13], полученного в первом приближении теории возмущений ( $2.4 \cdot 10^{-3}$  Гс·см<sup>3</sup>/г). Экспериментальное значение при T = 77 K (по измерениям намагниченности) равно  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Гс·см<sup>3</sup>/г [15]. Чтобы проиллюстрировать уровень величин «сильного» и более тонких взаимодействий, мы также приводим значение слабого ферромагнитного момента Дзялошинского–Мория в базисной плоскости при T = 77 K ( $\sigma_{xy} = 3$  Гс·см<sup>3</sup>/г) [16].

Количественная оценка гексагональной анизотропии, вызванной ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{FeBO}_3$  по отношению к двум механизмам (11), дает  $H_{qcfDM}(0) =$  $= -1.0 \cdot 10^{-2}$  Э (по данным ЭПР) и экспериментальное значение  $H_q(0) = -1.1 \cdot 10^{-2}$  Э (по данным антиферромагнитного резонанса) [8,17]. В уравнении (11)  $H_D$ ,  $a_{cf}$  и  $\alpha_{cf}$  равны соответственно 100 кЭ [2], 130 Э [5] и 24° [5], что отвечает кристаллу FeBO<sub>3</sub> с параметрами решетки из работы [7];  $H_E(0) = 2H^{eff}(0) = 6020$  кЭ [2, 18];  $B_{5/2}(x)$  — функция Бриллюэна для спина S = 5/2.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние кубического кристаллического поля и взаимодействия Дзялошинского – Мория на величину базисной гексагональной анизотропии и слабый ферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка. Вычисленное значение  $H_{qcfDM}$ появляется только во втором порядке теории возмущений и согласуется с данными ЭПР. В перспективе для определения наличия других вкладов (в частности, «одноионного обменного») [7] и сравнения с экспериментом желательно провести измерения на высокочувствительном магнитометре.

Правильная оценка базисной анизотропии (с учетом знака вектора Дзялошинского-Мория и одноионного вклада) не существенно изменила конечный результат. Вычисленный вклад в слабоферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка с учетом влияния кубического электрического поля и взаимодействия Дзялошинского – Мория на порядок меньше экспериментального значения для одиночного иона, поэтому основной вклад в слабоферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка дает одноионный механизм [13]. Для лучшего согласования расчетов и эксперимента потребуется рассмотрение дополнительных механизмов анизотропных взаимодействий. В заключение отметим, что в разд. 4 даны исчерпывающие экспериментальные данные по исследуемой проблеме.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет матричных элементов:

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = -1/2, \quad j = 1 \\ \langle m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1' = -3/2, \quad m_2' = 1/2 \rangle \langle m_1' = -3/2, \\ m_2' &= 1/2 \left| (-s_{z2}s_{y1}) \right| m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \left| (-s_{z2}s_{y1}) \right| m_1' = -3/2, \quad m_2' = 1/2 \rangle \times \\ \times \langle m_1' = -3/2, \quad m_2' = 1/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \\ s &= 5/2, \quad m_1 = -1/2, \quad j = 2 \\ \langle m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1' = -1/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -1/2, \\ m_2' = 3/2 \left| s_{z1}s_{y2} \right| m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = -1/2, \quad m_2 = 1/2 \ \left| s_{z1}s_{y2} \right| m_1' = -1/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -1/2, \\ m_2' = 3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1 = -1/2, \quad m_2' = 1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = 1/2, \quad j = 1 \\ \langle m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| m_1' = 3/2, \quad m_2' = -1/2 \rangle \langle m_1' = 3/2, \\ m_2' &= -1/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1' = 3/2, \quad m_2' = -1/2 \rangle \langle m_1' = 3/2, \\ m_2' &= -1/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = 1/2, \quad j = 2 \\ \langle m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| m_1' = 1/2, \quad m_2' = -3/2 \rangle \langle m_1' = 1/2, \\ m_2' &= -3/2 \ |s_{z1}s_{y2}| \ m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \ |s_{z1}s_{y2}| \ m_1' = 1/2, \quad m_2' = -3/2 \rangle \langle m_1' = 1/2, \\ m_2' &= -3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| \ m_1 = 1/2, \quad m_2 = -1/2 \rangle = 15/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = -3/2, \quad j = 1 \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| m_1' = -1/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -1/2, \\ m_2' &= 3/2 \ |-s_{z2}s_{y1}| \ m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \ |-s_{z2}s_{y1}| \ m_1' = -1/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -1/2, \\ m_2' &= 3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| \ m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/g\beta H^{eff}, \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = -3/2, \quad j = 2 \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| m_1' = -3/2, \quad m_2' = 1/2 \rangle \langle m_1' = -3/2, \\ m_2' &= 1/2 \ |s_{z1}s_{y2}| \ m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \ |s_{z1}s_{y2}| \ m_1' = -3/2, \quad m_2' = 1/2 \rangle \langle m_1' = -3/2, \\ m_2' &= 1/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (-g\beta H^{eff}) \right| \ m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = 3/2, \quad j = 1 \\ \langle m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \, \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1' = 1/2, \quad m_2' = -3/2 \rangle \langle m_1' = 1/2, \\ m_2' &= -3/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1' = 1/2, \quad m_2' = -3/2 \rangle \langle m_1' = 1/2, \\ m_2' &= -3/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = 3/2, \quad j = 2 \\ \langle m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \ \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1' = 3/2, \quad m_2' = -1/2 \rangle \langle m_1' = 3/2, \\ m_2' &= -1/2 \left| s_{z1} s_{y2} \right| m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \left| s_{z1} s_{y2} \right| m_1' = 3/2, \quad m_2' = -1/2 \rangle \langle m_1' = 3/2, \\ m_2' &= -1/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1 = 3/2, \quad m_2 = -3/2 \rangle = -45/(g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = -3/2, \quad j = 1 \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1' = -5/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -5/2, \\ m_2' &= 3/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/(2g\beta H^{eff}), \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \left| -s_{z2} s_{y1} \right| m_1' = -5/2, \quad m_2' = 3/2 \rangle \langle m_1' = -5/2, \\ m_2' &= 3/2 \left| \tilde{O}_{4j}^1 / (g\beta H^{eff}) \right| m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \rangle = -45/(2g\beta H^{eff}), \end{split}$$

$$\begin{split} s &= 5/2, \quad m_1 = -3/2, \quad j = 2 \\ \langle m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \mid \left[ \tilde{O}_{4j}^2 / (g\beta H^{eff}) \right] \mid m_1' = -3/2, \quad m_2' = 5/2 \rangle \langle m_1' = -3/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -3/2, \\ m_2 = 3/2 \mid m_2 = 3/2 \mid m_1 = -3/2, \\ m_2 = 3/2 \mid m_1 = 3/2, \\ m_1 = -3/2, \quad m_2 = 3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (g\beta H^{eff}) \mid m_1' = 5/2, \\ m_2' = -3/2 \mid m_2 = -3/2 \mid \left[ \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \right] \mid m_1' = 5/2, \\ m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid m_2 = -3/2 \mid (-g\beta H^{eff}) \mid m_1' = 5/2, \\ m_2' = -3/2 \mid m_2 = -3/2 \mid (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -3/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid s_{1s} s_{2l} \mid m_{11} = 3/2, \\ m_1 = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid s_{1s} s_{2l} \mid m_{11} = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid s_{1s} s_{2l} \mid m_{11} = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid \tilde{O}_{4j} \mid (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2 = -5/2 \mid \tilde{O}_{4j}^2 / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = 3/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -3/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = 5/2 \mid \tilde{O}_{4j} / (-g\beta H^{eff}) \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid s_{2s} s_{2s} \mid m_1' = -5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid s_{2s} s_{2s} \mid m_1' = -5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid s_{2s} s_{2s} \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid s_{2s} s_{2s} \mid m_1 = -5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid m_1 = 5/2, \\ m_2 = -5/2 \mid m_1 = 5/2, \\ m_2 = -5/2 \mid m_1 = 5/2, \\ m_2 = -5/2 \mid m_1 = 5/2, \\ m_2' = -5/2 \mid m_1 = 5/2, \\ m_2'$$

Здесь  $H^{eff} = H_1^{eff} = -H_2^{eff}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, S. P. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y. O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, Nature Phys. **10**, 202 (2014).
- Л. В. Великов, А. С. Прохоров, Е. Г. Рудашевский, В. Н. Селезнев, ЖЭТФ 66, 1847 (1974).
- G. V. Bondarenko, S. G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, V. M. Sosnin, V. I. Tugarinov, and A. M. Vorotynov, J. Magn. Magn. Mater. 335, 90 (2013).
- Л. В. Великов, С. В. Миронов, Е. Г. Рудашевский, ЖЭТФ 75, 1110 (1978).
- 5. С. Н. Лукин, В. В. Руденко, В. Н. Селезнев, Г. А. Цинцадзе, ФТТ **22**, 51 (1980).
- G. E. Barberis, R. Calvo, H. G. Maldonado, and C. E. Zarate, Phys. Rev. B 12, 853 (1975).
- С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, УФН 184, 1299 (2014).
- 8. В. В. Руденко, ФТТ 22, 775 (1980).
- 9. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).

- 10. V. V. Lupei, A. Lupei, and I. Ursu, Phys. Rev. B 6, 4125 (1972).
- T. Moriya, *Magnetism*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Acad. Press, New York (1963), p. 85.
- 12. J. Wertz and J. Bolton, *Electron Paramagnetic Reso*nance, John Wiley and Sons, New York (1972).
- С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, В. И. Тугаринов, ФТТ 58, 1926 (2016).
- 14. W. P. Wolf, Phys. Rev. 108, 1152 (1957).
- 15. P. J. Flanders, J. Appl. Phys. 43, 2430 (1972).
- А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, Ю. Ф. Попов, В. Н. Селезнев, В. В. Усков, ФТТ 14, 214 (1972).
- В. Д. Дорошев, И. М. Крыгин, С. Н. Лукин, А. Н. Молчанов, А. Д. Прохоров, В. В. Руденко, В. Н. Селезнев, Письма в ЖЭТФ 29, 286 (1979).
- 18. V. G. Bar'yakhtar, V. D. Doroshev, N. M. Kovtun, and V. M. Siryuk, in Abstr. of the 19<sup>th</sup> All-Russia Seminar on Low-Temperature Physics, Minsk (1976), p. 561.