

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЗЯЛОШИНСКОГО И ОБМЕННО-РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОРТОФЕРРИТАХ

А. С. Москвин*

Уральский федеральный университет
620083, Екатеринбург, Россия

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 2 ноября 2020 г.,
после переработки 2 ноября 2020 г.
Принята к публикации 24 ноября 2020 г.

Представлен обзор микроскопической теории взаимодействия Дзялошинского–Мория и других обменно-релятивистских эффектов, таких как обменная анизотропия, электронно-ядерное антисимметричное косвенное сверхтонкое взаимодействие, антисимметричные магнитогиротропные эффекты и антисимметричная магнитоэлектрическая связь в сильнокоррелированных $3d$ -соединениях, прежде всего ортоферритах $RFeO_3$ (R — редкоземельный ион или иттрий Y). Основное внимание уделено выводу выражений для вектора Дзялошинского, его величине, ориентации и знаку при различных типах (сверх)обменного взаимодействия и кристаллического поля. Полученное на микроскопическом уровне выражение для зависимости вектора Дзялошинского от геометрии сверхобмена позволяет найти все углы явного и скрытого скоса магнитных подрешеток в ортоферритах $RFeO_3$, а также соответствующий вклад в магнитную анизотропию. Основываясь на теоретических предсказаниях знака вектора Дзялошинского, мы предсказали и подробно исследовали новое магнитное явление, слабый ферримагнетизм, в смешанных слабых ферромагнетиках с конкурирующими знаками векторов Дзялошинского. Показано, что измерения ЯМР на ядрах лигандов в слабых ферромагнетиках являются эффективным инструментом для изучения взаимодействия Дзялошинского–Мория, в частности, знака вектора Дзялошинского. Наряду с ортоферритами $RFeO_3$ и слабыми ферримагнетиками $RFe_{1-x}Cr_xO_3$ рассматриваются, хотя и в меньшей степени, такие типичные слабые ферромагнетики, как α - Fe_2O_3 , $FeVO_3$ и FeF_3 .

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 90-летию И. Е. Дзялошинского

DOI: 10.31857/S0044451021040040

1. ВВЕДЕНИЕ

В истории науки нечасто случается такое, чтобы одна статья открывала новую область теоретических и экспериментальных исследований. Именно это произошло со статьей Дзялошинского [1], посвященной объяснению явления слабого ферромагнетизма.

Прошло более ста лет со времени обнаружения Смитом [2] в 1916 г. слабого или «паразитного» ферромагнетизма в «международном семействе» различных кристаллов природного гематита α - Fe_2O_3 из Италии, Венгрии, Бразилии и России (Schabgy —

поселок Шабры около Екатеринбурга), появление которого первоначально было приписано наличию ферромагнитных примесей. Позднее такое же явление было обнаружено во многих других кристаллах, включая фторид NiF_2 со структурой рутила, орторомбические ортоферриты $RFeO_3$ (R — редкоземельный ион или иттрий Y), ромбоэдрические антиферромагнетики $MnCO_3$, $NiCO_3$, $CoCO_3$ и $FeVO_3$. Однако только в 1954 г. Матарресе и Стаут для NiF_2 [3] и в 1956 г. Боровик-Романов и Орлова для очень чистых синтетических карбонатов $MnCO_3$ и $CoCO_3$ [4] надежно установили, что слабый ферромагнетизм наблюдается в химически чистых антиферромагнитных соединениях, поэтому он является внутренним свойством некоторых антиферромагнетиков, так что прямая связь между слабым фер-

* E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

ромагнетизмом и примесями или неоднородностями вряд ли существует. Более того, Боровик-Романов и Орлова связали появление нескомпенсированного момента в $MnCO_3$ и $CoCO_3$ со сходом магнитных подрешеток в почти антиферромагнитной матрице. Модель «скошенного» антиферромагнетика стала общепринятой моделью слабого ферромагнетика.

Теоретическое объяснение и первая термодинамическая теория слабого ферромагнетизма в $\alpha-Fe_2O_3$, $MnCO_3$, и $CoCO_3$ были даны Дзялошинским [1] в 1957 г. на основе симметричных соображений и теории Ландау фазовых переходов второго рода. Как было показано, свободную энергию двухподрешеточного одноосного слабого ферромагнетика, такого как $\alpha-Fe_2O_3$, $MnCO_3$, $CoCO_3$, $FeVO_3$ можно представить в виде

$$F = MH_E(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) - M\mathbf{H}_0(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2) + E_D + E_A = MH_E(\mathbf{m}^2 - \mathbf{l}^2) - M\mathbf{H}_0\mathbf{m} + E_D + E_A. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 — единичные векторы в направлении магнитных моментов подрешеток, M — намагниченность подрешетки,

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2}(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2), \quad \mathbf{l} = \frac{1}{2}(\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2)$$

— векторы соответственно ферро- и антиферромагнетизма, H_0 — внешнее поле, H_E — обменное поле. Энергию

$$E_D = -MH_D[\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2]_z = +2MH_D[\mathbf{m} \times \mathbf{l}]_z = +2MH_D(m_x l_y - m_y l_x) \quad (2)$$

принято называть взаимодействием Дзялошинского, где $H_D > 0$ — поле Дзялошинского. Энергия анизотропии E_A имеет вид

$$E_A = \frac{H_A}{2M}(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) = \frac{2H_A}{2M}(m_z^2 + l_z^2),$$

где H_A — поле анизотропии. Выбор знака для поля анизотропии H_A соответствует выбору c -оси «трудным» направлением намагничивания. В общем случае под взаимодействием Дзялошинского понимают слагаемые в свободной энергии, линейные как по компонентам вектора ферромагнетизма, так и по компонентам вектора антиферромагнетизма. Например для орторомбических ортоферритов и ортохромитов взаимодействие Дзялошинского включает

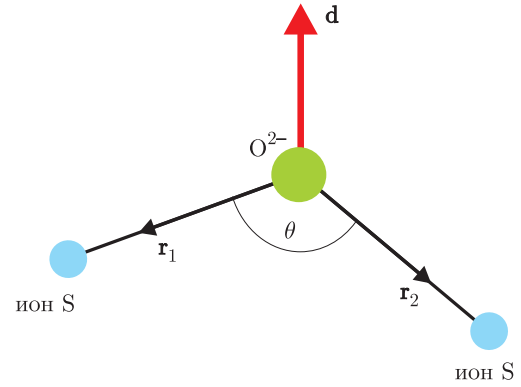


Рис. 1. Геометрия сверхобмена и ориентация вектора Дзялошинского

как антисимметричные, так и симметричные слагаемые:

$$E_D = d_1 m_z l_x + d_2 m_x l_z = \frac{d_1 - d_2}{2}(m_z l_x - m_x l_z) + \frac{d_1 + d_2}{2}(m_z l_x + m_x l_z) = -2MH_D[\mathbf{m} \times \mathbf{l}]_y + \frac{d_1 + d_2}{2}(m_z l_x + m_x l_z), \quad (3)$$

тогда как для тетрагональных фторидов NiF_2 и CoF_2 взаимодействие Дзялошинского включает только симметричные слагаемые.

Дзялошинский полагал, что слабый ферромагнетизм обусловлен релятивистским спин-решеточным и магнитодипольным взаимодействиями, однако теория была феноменологической и не рассматривала микроскопическую природу взаимодействия, приводящего к скосу подрешеток. Позднее, в 1960 г. Мория [5] предложил модельную микроскопическую теорию обменно-релятивистского антисимметричного взаимодействия как основного механизма слабого ферромагнетизма

$$V_{DM} = \sum_{mn} (\mathbf{d}_{mn} \cdot [\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n]), \quad (4)$$

и получившего название спин-спинового взаимодействия Дзялошинского – Мория (DM-взаимодействие). Здесь, \mathbf{d}_{mn} — аксиальный вектор Дзялошинского. Вскоре Кеффер [6] предложил простое феноменологическое выражение вектора Дзялошинского в паре магнитных ионов M_i и M_j , взаимодействующих «сверхобменно» через промежуточный немагнитный лиганд O (см. рис. 1):

$$\mathbf{d}_{ij} \propto [\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_{i,j}$ — единичные радиус-векторы для связей O– $M_{i,j}$ с предположительно одинаковыми длинами

Таблица 1. Основные параметры обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского–Мория для ортоферритов в сравнении с другими слабыми ферромагнетиками (WFM), I — обменный интеграл, α_D — угол скоса магнитных подрешеток

WFM	R_{FeO} , Å	θ	T_N , К	I , К (MFA)	H_E , Тл	α_D	H_D , Тл	$d(\theta)$, К
YFeO ₃	2.001 (x2)	145°	640	36.6	640	$1.1 \cdot 10^{-2}$	14	3.2
α -Fe ₂ O ₃	2.111	145°	948	54.2	870–920	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1.9–2.2	2.3
FeVO ₃	2.028	126°	348	19.9	300	$1.7 \cdot 10^{-2}$	10	2.3
FeF ₃	1.914	153°	363	20.7	440	$5.5 \cdot 10^{-3}$	4.88	1.1

связи. Позднее Москвин [7] вывел микроскопическую формулу для вектора Дзялошинского

$$\mathbf{d}_{ij} = d_{ij}(\theta)[\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \quad (6)$$

где

$$d_{ij}(\theta) = d_1(R_i, R_j) + d_2(R_i, R_j) \cos \theta_{ij}, \quad (7)$$

а θ_{ij} — угол связи M_i –O– M_j . Знак скалярного параметра $d_{ij}(\theta)$ можно рассматривать как знак вектора Дзялошинского. Как было показано, выражение (6) справедливо только для магнитных ионов S -типа с орбитально-невырожденным основным состоянием в предположении локальной кубической симметрии т.е. для $3d$ -ионов с наполовину заполненными оболочками ($3d^5$ или $t_{2g}^3, t_{2g}^3 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^2$).

Отметим, что иногда вместо (6) удобно использовать другую форму структурного фактора для вектора Дзялошинского:

$$\begin{aligned} [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2] &= \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)] = \\ &= \frac{1}{2j^2} [\mathbf{R}_{12} \times \boldsymbol{\rho}_{12}], \quad (8) \end{aligned}$$

где $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, $\boldsymbol{\rho}_{12} = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)$.

Начиная с пионерских работ Дзялошинского [1] и Мориа [5], ДМ-взаимодействие интенсивно исследовалось в 60–80 годы в основном на примере слабого ферромагнетизма гематита α -Fe₂O₃ и ортоферритов RFeO₃ [8–11] (см. также обзорные статьи [12, 13]). Типичные значения угла скоса магнитных подрешеток α_D оказались порядка 0.001–0.01, в частности, $\alpha_D = 1.1 \cdot 10^{-3}$ в α -Fe₂O₃ [14], 2.2 – $2.9 \cdot 10^{-3}$ в La₂CuO₄ [15], $5.5 \cdot 10^{-3}$ в FeF₃ [16], $1.1 \cdot 10^{-2}$ в YFeO₃ [17], $1.7 \cdot 10^{-2}$ в FeVO₃ [18] (см. табл. 1).

В работе [19] в 1968 г. впервые был поставлен вопрос об определении знака вектора Дзялошинского, однако, только в 1990 г. анализ экспериментальных

спектров ЯМР ядер лиганда ¹⁹F в слабом ферромагнетике FeF₃ позволил получить надежную информацию о знаке вектора Дзялошинского, точнее, параметра d_{FeFe} [20]. В 1977 г. мы показали, что вектор Дзялошинского в парах разных $3d$ -ионов S -типа может иметь разный знак [10], что позволило открыть новое магнитное явление — слабый ферримагнетизм, и новый класс магнитных материалов, слабых ферримагнетиков — систем типа YFe_{1-x}Cu_xO₃ смешанных составов с конкурирующими знаками вектора Дзялошинского и необычными концентрационными и температурными зависимостями намагниченности [21].

Связь величины и ориентации вектора Дзялошинского с геометрией сверхобмена (6) позволила нам найти численные значения углов явного и «скрытого» скоса четырех магнитных подрешеток в редкоземельных ортоферритах [9], что получило подтверждение в экспериментах по ЯМР ⁵⁷Fe [22] и нейтронной дифракции [23]. Была установлена прямая связь неколлинеарности магнитных моментов с кристаллической структурой слабого ферромагнетика.

Возобновление живого интереса к ДМ-взаимодействию в 90-е годы было стимулировано открытием ВТСП-купратов, в частности, слабым ферромагнетизмом, наблюдаемым в родительском купрате La₂CuO₄ [15] и многими другими интересными эффектами, в частности, явлением «индуцированной полем щели» [24]. В отличие от типичных трехмерных систем, таких как ортоферриты, купраты характеризуются низкой размерностью, большим разнообразием геометрии связей Cu–O–Cu, сильными квантовыми эффектами для $s = 1/2$ Cu²⁺-центров и особенно сильной ковалентностью Cu–O, приводящей к сравнимой величине плотности заряда/спина дырок на медных и кислородных узлах.

Несколько групп (см., например, статьи [25–27]) развили микроскопическую теорию Мориа для различных 1D- и 2D-купратов, используя разные схемы возмущений, разные типы низкосимметричного кристаллического поля, разные подходы к внутриатомному электрон-электронному отталкиванию. Однако, несмотря на довольно большое количество публикаций и горячие дискуссии (см., например, работу [28]), проблема обменно-релятивистских эффектов, в частности, антисимметричного обмена и связанной с ним проблемы спиновой анизотропии в купратах, остается открытой (см., например, экспериментальные данные и обсуждение в работах [13, 29–31]). Общие недостатки современных подходов к ДМ-взаимодействию в 3d-оксидах касаются игнорирования проблемы локализации вектора Дзялошинского и соответствующих «слабых» (анти)ферромагнитных моментов, полного пренебрежения спин-орбитальными эффектами для ионов «немагнитного» кислорода O^{2-} , которые, как обычно полагают, играют лишь косвенную промежуточную роль. С другой стороны, кислородные ^{17}O исследования ЯМР–ЯКР слабого ферромагнетика La_2CuO_4 [32, 33] свидетельствуют, по-видимому, о нетрадиционной локальной «слабоферромагнитной» поляризации кислорода, происхождение которой невозможно объяснить в рамках существующих моделей.

Все описанные выше системы так или иначе были связаны со слабыми ферромагнетиками, где ДМ-взаимодействие проявляется в «скашивании» базовой антиферромагнитной структуры. Однако это взаимодействие может вызывать гелимагнитное искажение ферромагнитного порядка, как в медно-цеиевом хлориде, $CsCuCl_3$, который представляет собой уникальный винтовой (screw) антисегнето-электрический кристалл (см., например, работы [13] и ссылки в них). Фактически, давно известно, что ДМ-взаимодействие может индуцировать длиннопериодические магнитные спиральные структуры в ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллах, лишенных инверсионной симметрии. Этот механизм был предложен для металлического $MnSi$ и других кристаллов со структурой B20, причем было доказано, что знак ДМ-взаимодействия, а следовательно, и знак спиновой спирали, определяется знаком кристаллической «спирали».

Феноменологически антисимметричное ДМ-взаимодействие в континуальном приближении порождает так называемые инварианты Лифшица — вклады в энергию, линейные по первым

пространственным производным намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ [34]

$$m_i \frac{\partial m_j}{\partial x_l} - m_j \frac{\partial m_i}{\partial x_l} \quad (9)$$

(x_l — пространственная координата). Эти киральные взаимодействия стабилизируют локализованные (вихри) и пространственно-модулированные структуры с фиксированным направлением вращения намагниченности [35]. Фактически, это единственный механизм, объясняющий происхождение наноразмерных скирмионных структур в конденсированных средах. Несмотря на явную слабость типичного ДМ-взаимодействия по сравнению с типичными изотропными обменными взаимодействиями, ДМ-взаимодействие может быть центральным ингредиентом в стабилизации сложных магнитных текстур.

Вклад ДМ-взаимодействия в плотность микромагнитной свободной энергии обычно представляют в виде

$$F(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{D}_i(\mathbf{m}(\mathbf{r})) \cdot \left[\mathbf{m}(\mathbf{r}) \times \frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right], \quad (10)$$

где вектор Дзялошинского $\mathbf{D}_i(\mathbf{m}(\mathbf{r}))$ считается зависящим от направления намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ [36]. В рамках *ab initio*-теории функционала плотности (DFT) ДМ-взаимодействие часто рассчитывается по теории возмущений включением спин-орбитального взаимодействия в расчет спирали с конечным волновым вектором \mathbf{q} и выделением D_j из линейного по q члена в дисперсионном соотношении $E(\mathbf{q})$. Однако почти исключительно теоретические исследования в этом контексте в прошлом были привязаны к чисто локализованным спиновым моделям без учета влияния зарядовых флуктуаций.

В последние годы интерес сместился в сторону других проявлений ДМ-взаимодействия, таких как магнитоэлектрический эффект [37–39], где надежные теоретические предсказания отсутствовали. Все это стимулировало критический пересмотр многих старых подходов к спин-орбитальным эффектам в 3d-оксидах, начиная с выбора оптимальной схемы теории возмущений и модели эффективного спинового гамильтониана, подразумевающей обычно лишь косвенную промежуточную роль, которую играют «немагнитные» ионы кислорода.

В этой статье мы представляем обзор микроскопической теории ДМ-взаимодействия, слабого ферро-, антиферро- и ферримагнетизма, а также и других связанных обменно-релятивистских эффектов с акцентом на ортоферриты $RFeO_3$.

Остальная часть статьи организована следующим образом. В разд. 2 мы кратко излагаем основные результаты микроскопической теории изотропных сверхобменных взаимодействий для ионов S -типа, зависимость обменных интегралов от электронной конфигурации магнитных ионов и геометрии сверхобменной связи. Раздел 3 посвящен микроскопической теории ДМ-взаимодействия. Развивая теорию Мория, мы даем более корректный вывод микроскопического выражения вектора Дзялошинского для $3d$ -ионов S -типа, его величины, ориентации и знака при различных типах (сверх)обменного взаимодействия и кристаллического поля. Здесь мы рассматриваем также и ДМ-взаимодействие с участием редкоземельных ионов. В разд. 4 теоретические предсказания сравниваются с экспериментальными данными для углов явного и скрытого скоса магнитных подрешеток, а также магнитной анизотропии в ортоферритах. В разд. 5 мы рассматриваем нетрадиционные свойства слабого ферримагнетизма как нового типа магнитного упорядочения в системах с конкурирующими знаками вектора Дзялошинского, в частности, особенности $4f$ - $3d$ -взаимодействия в слабых ферримагнетиках $RFe_{1-x}Sr_xO_3$ и необычные спин-переориентационные переходы в слабых ферримагнетиках с немагнитными R -ионами. В разд. 6 мы обсуждаем несколько экспериментальных методов исследования знака вектора Дзялошинского, включая μ SR положительных мюонов и лигандный ЯМР в слабых ферромагнетиках. Последняя часть статьи посвящена обменно-релятивистским эффектам, в частности, обменно-релятивистской двухионной анизотропии (разд. 7), антисимметричному косвенному сверхтонкому взаимодействию — электронно-ядерному аналогу ДМ-взаимодействия (разд. 8), антисимметричной обменно-релятивистской связи «спин-чужая орбита», определяющей необычную магнитооптику слабых ферромагнетиков (разд. 9) и антисимметричной обменно-релятивистской спин-зависимой электрической поляризации (разд. 10). Краткое заключение сделано в разд. 11.

2. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОТРОПНОГО СВЕРХОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

ДМ-взаимодействие определяется «орбитально» недиагональным (сверх)обменным взаимодействием

и обычно сопровождается диагональным изотропным (сверх)обмен типа Гейзенберга:

$$\hat{V}_{ex} = J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (11)$$

Современная микроскопическая теория (сверх)обменной связи разрабатывалась многими физиками, начиная с известных работ Андерсона [40], особенно интенсивно в 1960–70-е г. (см. обзорные статьи [41]). Многочисленные работы, посвященные этой проблеме, указывали на существование многих механизмов обмена, кажущихся сопоставимыми по величине, в частности, для сверхобмена через промежуточный ион лиганда, который является наиболее интересным для сильнокоррелированных систем, таких как $3d$ -оксиды. К сожалению, до сих пор у нас нет надежных оценок параметров обмена, хотя, с другой стороны, у нас нет и надежной экспериментальной информации об их величинах. В связи с этим многие усилия были сосредоточены на фундаментальных вопросах, таких как разработка многоэлектронной теории, орбитальной зависимости [7, 42–44], эффектов кристаллического поля [45], недиагонального обмена [46], обмена в возбужденных состояниях [47], угловой зависимости сверхобменной связи [7]. Неприводимые тензорные операторы (алгебра Рака) оказались очень удобным инструментом как для описания, так и для анализа обменной связи в $3d$ - и $4f$ -системах [7, 42–45].

Первый микроскопический вывод зависимости сверхобменного интеграла от угла связи (см. рис. 2) был выполнен автором в 1970 г. [7] при упрощенных предположениях. Для S -ионов с конфигурацией $3d^5$ (Fe^{3+} , Mn^{2+}) угловая зависимость сверхобменного интеграла имеет вид

$$J_{12}(\theta) = a + b \cos \theta_{12} + c \cos^2 \theta_{12}, \quad (12)$$

где параметры a , b , c зависят от длины связей катион–анион. Параметры a и c определяются вкладом $2p$ -оболочки лигандов, тогда как слагаемое, пропорциональное $\cos \theta_{12}$, определяется вкладом низкоэнергетических межконфигурационных переходов $2p \rightarrow 3s$.

Позднее этот вывод был обобщен для $3d$ -ионов в сильном кубическом кристаллическом поле [11]. Орбитально-изотропный вклад в обменный интеграл для пары $3d$ -ионов с конфигурациями $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ может быть представлен следующим образом:

$$J = \sum_{\gamma_i, \gamma_j} J(\gamma_i \gamma_j) (g_{\gamma_i} - 1) (g_{\gamma_j} - 1), \quad (13)$$

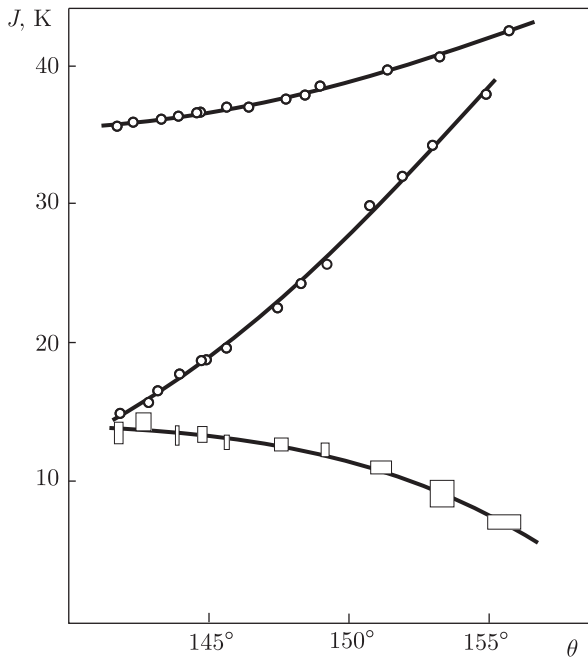


Рис. 2. Зависимость обменных интегралов $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ от угла сверхобменной связи в ортоферритах и ортохромитах [49]

где $g_{\gamma_i}, g_{\gamma_j}$ — эффективные « g -факторы» для γ_i, γ_j соответственно подоболочек ионов 1 и 2:

$$g_{\gamma_i} = 1 + \frac{S(S+1) + S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)}{2S(S+1)}. \quad (14)$$

Вклад кинетического обмена в парциальные обменные параметры $I(\gamma_i\gamma_j)$, определяемые переносом электрона в частично заполненные оболочки, может быть представлен как [11, 45]

$$J(e_g e_g) = \frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{2U}, \quad J(e_g t_{2g}) = \frac{t_{\sigma\pi}^2}{3U} \sin^2 \theta, \\ J(t_{2g} t_{2g}) = \frac{2t_{\pi\pi}^2}{9U} (2 - \sin^2 \theta), \quad (15)$$

где $t_{\sigma\sigma} > t_{\pi\sigma} > t_{\pi\pi} > t_{ss}$ — положительно определенные интегралы $d-d$ -переноса, U — средняя энергия $d-d$ -переноса (энергия корреляции). Все парциальные обменные интегралы оказываются положительными или антиферромагнитными независимо от значения угла сверхобменной связи, хотя «перекрестный» эффект ss - и $\sigma\sigma$ -связей, пропорциональных $\cos \theta$, в $J(e_g e_g)$ дает ферромагнитный вклад при углах связи $\pi/2 < \theta < \pi$. Следует отметить, что «большой» вклад ферромагнитного потенциального обмена [48] имеет аналогичную угловую зависимость [47].

Некоторые предсказания относительной величины параметров обмена $J(\gamma_i\gamma_j)$ можно сделать, используя соотношение между различными интегралами $d-d$ -переноса:

$$t_{\sigma\sigma} : t_{\pi\sigma} : t_{\pi\pi} : t_{ss} \approx \lambda_\sigma^2 : \lambda_\pi \lambda_\sigma : \lambda_\pi^2 : \lambda_s^2, \quad (16)$$

где $\lambda_\sigma, \lambda_\pi, \lambda_s$ — параметры ковалентности. Упрощенный вклад кинетического обмена (15), связанный с переносом электрона в частично заполненные оболочки, не учитывает внутрицентровых корреляций, которые имеют особое значение для вклада, связанного с переносом электрона в пустые оболочки. Например, соответствующие вклады, связанные с переносом в пустую подоболочку e_g для обменных интегралов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, имеют вид

$$\Delta J_{\text{CrCr}} = -\frac{\Delta E(35)}{6U} \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta;$$

$$\Delta J_{\text{FeCr}} = -\frac{\Delta E(35)}{10U} \times \left[\frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{U} + \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta \right], \quad (17)$$

где $\Delta E(35)$ — разность энергий термов 3E_g и 5E_g для конфигурации $t_{2g}^3 e_g$ (Cr^{2+} -ион). Очевидно, что эти вклады имеют «ферромагнитный знак». В результате, обменный интеграл $J(\text{CrCr})$ может сменить знак при $\theta = \theta_{cr}$:

$$\sin^2 \theta_{cr} = \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{8} \frac{\Delta E(35)}{U} \frac{t_{\sigma\pi}^2}{t_{\pi\pi}^2} \right)^{-1}. \quad (18)$$

Теоретическая угловая зависимость сверхобменных интегралов хорошо описывает экспериментальные данные для обменных интегралов $J(\text{FeFe})$, $J(\text{CrCr})$, и $J(\text{FeCr})$ в ортоферритах, ортохромитах и ортоферритах-ортохромитах [49] (см. рис. 2). Подгонка позволяет нам предсказать смену знака для $J(\text{CrCr})$ и $J(\text{FeCr})$ соответственно при $\theta_{12} \approx 133^\circ$ и 170° . Другими словами, сверхобменная связь $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$) становится ферромагнитной при $\theta_{12} \leq 133^\circ$ ($\theta_{12} \geq 170^\circ$). Однако следует отметить, что слишком узкий ($141^\circ-156^\circ$) диапазон углов сверхобменной связи, который мы использовали для подгонки с предположением одинаковых длин связи $\text{Fe}(\text{Cr})-\text{O}$ и средних углов сверхобменных связей для всех систем приводят к значительной неопределенности параметров, в частности, для $J(\text{FeFe})$ и $J(\text{FeCr})$. Кроме того, необходимо отметить большую неопределенность в отношении «экспериментальных»

значений обменных интегралов. Дело в том, что «экспериментальные» обменные интегралы, которые мы использовали, рассчитывались на основе простого приближения среднего поля

$$T_N = \frac{zS(S+1)}{3k_B} J, \quad (19)$$

однако это соотношение дает обменные интегралы ($J = 36.8$ К в YFeO_3), которые могут быть в полтора-два раза меньше полученных другими методами [11, 50, 51]. Так, недавние экспериментальные данные дают для YFeO_3 $J_c = 58.2$ К, $J_{ab} = 53.6$ К [52] или $J_c = J_{ab} = 51.5$ К [53].

Выше мы рассматривали только типичный антиферромагнитный кинетический сверхобменный вклад как результат теории возмущений второго порядка. Однако на самом деле этот вклад реально конкурирует с типичным вкладом ферромагнитного потенциального сверхобмена или обмена Гейзенберга, который является результатом теории возмущений первого порядка. Наиболее важный потенциальный вклад в сверхобмен может быть связан с внутриатомным ферромагнитным обменным взаимодействием Хунда неспаренных электронов на ортогональных лигандных орбиталях, гибридованных с d -орбиталями двух ближайших магнитных катионов.

Сильная зависимость сверхобменных d - d -интегралов от расстояния катион-лиганд-катион обычно описывается «правилом Блоха» [54]:

$$\frac{\partial \ln J}{\partial \ln R} = \frac{\partial J}{\partial R} / \frac{J}{R} \approx -10. \quad (20)$$

3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО – МОРИЯ

3.1. Теория Мория

Первая микроскопическая теория слабого ферромагнетизма была предложена Мория [5], который расширил теорию сверхобмена Андерсона, включив спин-орбитальную связь

$$V_{so} = \sum_i \xi(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i).$$

Мория начал с одноэлектронного гамильтониана для d -электронов

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{fm\sigma} \epsilon_m \hat{d}_{fm\sigma}^\dagger \hat{d}_{fm\sigma} + \\ & + \sum_{m \neq m', \sigma} t_{fmf'm'} \hat{d}_{fm\sigma}^\dagger \hat{d}_{f'm'\sigma} + \\ & + \sum_{fm \neq f'm', \sigma \sigma'} \hat{d}_{fm\sigma}^\dagger (\mathbf{C}_{fmf'm'} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \hat{d}_{f'm'\sigma'}, \quad (21) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{fmf'm'} = & -\frac{\xi}{2} \sum_{m''} \left(\frac{\mathbf{l}_{fmfm''} t_{fm''f'm'}}{\epsilon_{m''} - \epsilon_m} + \right. \\ & \left. + \frac{t_{fmf'm''} \mathbf{l}_{f'm''f'm'}}{\epsilon_{m''} - \epsilon_{m'}} \right) \quad (22) \end{aligned}$$

— спин-орбитальная поправка к интегралу переноса. Затем Мория вычислил обобщенный кинетический обмен Андерсона, который содержит как обычный изотропный обмен, так и анизотропные симметричные и антисимметричные члены, т.е. квазидипольную анизотропию и ДМ-взаимодействие соответственно. Выражение для вектора Дзялошинского

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{ff'} = & \frac{4i}{U} \times \\ & \times \sum_{m \neq m'} [t_{fmf'm'} \mathbf{C}_{f'm'fm} - \mathbf{C}_{fmf'm'} t_{f'm'fm}] \quad (23) \end{aligned}$$

было получено Мория в предположении орбитально-невыврожденных основных состояний m и m' соответственно на узлах f и f' . Следует отметить, что спин-операторная форма антисимметричного обмена Дзялошинского – Мория следует из соотношения

$$\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)\mathbf{S}_2 = -i[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]. \quad (24)$$

Мория установил симметричные ограничения на ориентацию вектора Дзялошинского \mathbf{d}_{ij} . Пусть два иона 1 и 2 расположены соответственно в точках А и В, причем точка С пересекает линию АВ пополам:

1. Когда С — центр инверсии: $\mathbf{d}_{12} = 0$;
2. Когда зеркальная плоскость, перпендикулярная АВ, проходит через С, \mathbf{d}_{12} параллельно зеркальной плоскости или $\mathbf{d}_{12} \perp \text{AB}$;
3. Когда есть зеркальная плоскость, включающая А и В, \mathbf{d}_{12} перпендикулярно зеркальной плоскости;
4. Когда поворотная ось второго порядка $C_2 \perp \text{AB}$ проходит через С, $\mathbf{d}_{12} \perp C_2$;
5. Когда имеется n -кратная ось ($n \geq 2$) вдоль АВ, $\mathbf{d}_{12} \parallel \text{AB}$.

Несмотря на кажущуюся простоту, операторная форма ДМ-взаимодействия (4) вызывает некоторые

вопросы. Во-первых, в отличие от скалярного произведения ($\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$), векторное произведение спиновых операторов $[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$ меняет спиновую мультиплетность, т. е. полный спин $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, что подчеркивает необходимость квантового описания. Спиновая недиагональность DM-взаимодействия влечет за собой очень необычные свойства вектора \mathbf{d}_{12} , несколько напоминающие векторный орбитальный оператор, трансформационные свойства которого не могут быть изолированы от решетки [55]. Кажется, что вектор \mathbf{d}_{12} вообще не преобразуется как обычный вектор.

Другая проблема, вызывающая некоторые вопросы, это структура и локализация вектора \mathbf{d}_{12} и соответствующих спиновых скосов. Очевидно, что вектор \mathbf{d}_{12} должен быть так или иначе связан со спин-орбитальными вкладами, локализованными на узлах 1 и 2. Эти компоненты могут различаться по своей величине и направлению, тогда как операторная форма (4) подразумевает некоторое усреднение как для вектора \mathbf{d}_{12} , так и скоса спиновых моментов на двух узлах.

Мория не учитывал эффекты симметрии и силы кристаллического поля и не уточнял характер (сверх)обменной связи, которая, как мы увидим ниже, может кардинально влиять на направление и величину вектора Дзялошинского вплоть до его обращения в нуль. Кроме того, он использовал очень упрощенную форму (22) поправки на спин-орбитальное возмущение к интегралу переноса (см. соотношение (2.5) в работе [5]). Дело в том, что структура элементов матрицы переноса заряда подразумевает участие нескольких различных локальных конфигураций ($t_{kn} \propto \langle N_1 - 1N_2 + 1 | \hat{H} | N_1N_2 \rangle$). Следовательно, поправки теории возмущения должны быть более сложными, чем (22), по крайней мере, они должны включать спин-орбитальные матричные элементы (и энергии возбуждения!) для одно- и двухчастичных конфигураций. В результате это делает спорным вывод автора об эквивалентности двух схем возмущений, основанный на поправках V_{SO} к интегралу переноса и обменному взаимодействию. Другое ограничение теории Мория связано с полным игнорированием спин-орбитального вклада лиганда в DM-взаимодействие. Несмотря на эти недостатки, оценка Мория для отношения между модулями вектора Дзялошинского $d = |\mathbf{d}|$ и изотропного обмена J : $d/J \approx \Delta g/g$, где g — гироманнитное отношение, Δg — его отклонение от значения для свободных электронов, соответственно, в некоторых случаях может быть полезно, однако только для очень грубой оценки.

3.2. Микроскопическая теория взаимодействия Дзялошинского – Мория: сверхобменное взаимодействие S-ионов

Первая микроскопическая теория DM-взаимодействия для сверхобменной связи M_1-O-M_2 , предложенная автором [7] (см. также работы [10–13, 56]) предполагала взаимодействие «свободных» ионов с основным состоянием 6S конфигурации $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}), взаимодействующих через промежуточный анион типа O^{2-} . Окончательное выражение для вектора Дзялошинского имело следующий вид:

$$\mathbf{d}_{12} = d_{12}(\theta_{12})[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2], \quad (25)$$

причем

$$d_{12}(\theta) = d_1(R_{10}, R_{20}) + d_2(R_{10}, R_{20}) \cos \theta_{12}, \quad (26)$$

где первый и второй члены определяются механизмами сверхобмена, связанными соответственно с межконфигурационными возбуждениями $2p \rightarrow 3s$ лигандов и внутриконфигурационными эффектами $2p-2p$. Следует отметить, что при $\theta = \theta_{cr}$, где

$$\cos \theta_{cr} = -d_1/d_2 \quad (27)$$

вектор Дзялошинского меняет знак.

Однако позже было показано [10, 11, 56], что правильная теория DM-взаимодействия даже для ионов S-типа должна учитывать эффекты кристаллического поля. В качестве наиболее наглядного примера мы рассматриваем пару ионов с конфигурацией $3d^5$, таких как Fe^{3+} или Mn^{2+} с основным состоянием 6S в промежуточном октаэдрическом кристаллическом поле, которое приводит к расщеплению термов ${}^{2S+1}L$ на кристаллические термы ${}^{2S+1}LG$ и смешиванию термов с одинаковой октаэдрической симметрией, т. е. с тем же Γ [57]. Спин-орбитальная связь смешивает основное состояние 6S с термом ${}^4PT_{1g}$, однако этот терм смешивается с другими термами ${}^4T_{1g}$, ${}^4FT_{1g}$ и ${}^4GT_{1g}$. Именно последний эффект оказывается решающим фактором для появления DM-взаимодействия. Волновые функции $|4(L)T_{1g}\rangle$ могут быть легко вычислены стандартным методом [57] и имеют следующий вид [11]:

$$\begin{aligned} |4(P)T_{1g}\rangle &= 0.679|4PT_{1g}\rangle - 0.604|4FT_{1g}\rangle + \\ &\quad + 0.418|4GT_{1g}\rangle, \\ |4(F)T_{1g}\rangle &= 0.387|4PT_{1g}\rangle + 0.777|4FT_{1g}\rangle + \\ &\quad + 0.495|4GT_{1g}\rangle, \\ |4(G)T_{1g}\rangle &= -0.604|4PT_{1g}\rangle - 0.169|4FT_{1g}\rangle + \\ &\quad + 0.737|4GT_{1g}\rangle, \end{aligned} \quad (28)$$

Таблица 2. Волновые функции и энергии термов ${}^4T_{1g}$ для иона Fe^{3+} в ортоферритах

Волновая функция	Энергия, см^{-1}
$ {}^4T_{1g}(41)\rangle = 0.988 t_{2g}^4 e_g^{14} T_{1g}\rangle - 0.123 t_{2g}^3 e_g^{24} T_{1g}\rangle + 0.088 t_{2g}^2 e_g^{34} T_{1g}\rangle$	$E(41) = 0.96 \cdot 10^4$
$ {}^4T_{1g}(32)\rangle = 0.058 t_{2g}^4 e_g^{14} T_{1g}\rangle + 0.844 t_{2g}^3 e_g^{24} T_{1g}\rangle - 0.534 t_{2g}^2 e_g^{34} T_{1g}\rangle$	$E(32) = 2.96 \cdot 10^4$
$ {}^4T_{1g}(23)\rangle = -0.140 t_{2g}^4 e_g^{14} T_{1g}\rangle - 0.522 t_{2g}^3 e_g^{24} T_{1g}\rangle + 0.841 t_{2g}^2 e_g^{34} T_{1g}\rangle$	$E(23) = 3.69 \cdot 10^4$

с учетом параметров кристаллического поля и внутриатомных корреляций [57], типичных для ортоферритов [58]: $10Dq = 12200 \text{ см}^{-1}$; $B = 700 \text{ см}^{-1}$; $C = 2600 \text{ см}^{-1}$. Мы видим, что из-за эффекта смешивания термов одинаковой симметрии в кристаллическом поле все три кристаллических члена, ${}^4P_{1g}$, ${}^4F_{1g}$, ${}^4C_{1g}$, будут вносить вклад в ДМ-взаимодействие. Кроме того, результирующий вклад будет определяться смешиванием ${}^4P-{}^4G$ [56]. Однако взаимодействие $3d$ -ионов в системах типа оксидов и фторидов чаще принято рассматривать в схеме сильного кристаллического поля. Ниже мы рассмотрим ДМ-взаимодействие для магнитных $3d$ -ионов S -типа с орбитально-невыврожденным высокоспиновым основным состоянием в сильном кубическом кристаллическом поле, т.е. для $3d$ -ионов с наполовину заполненными оболочками $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^2$ и основными состояниями соответственно ${}^4A_{2g}$, ${}^6A_{1g}$, ${}^3A_{2g}$ [10, 11, 56]. В частности, для термов ${}^4T_{1g}$ $3d^5$ -ионов в приближении сильного кубического кристаллического поля вместо выражений (28) мы приходим к волновым функциям конфигураций $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$, как показано в табл. 2. Используя выражения для спин-орбитальной связи V_{SO} и основного кинетического вклада в параметры сверхобмена, которые определяют ДМ-взаимодействие, после достаточно рутинной алгебры, мы показали, что ДМ-взаимодействие может быть записано в стандартной форме (25), где d_{12} можно записать как [10, 11, 56]

$$d_{12} = X_1 Y_2 + X_2 Y_1, \quad (29)$$

причем множители X и Y отражают обменно-релятивистскую структуру соответствующего вклада теории возмущений второго порядка и детали электронной конфигурации для иона S -типа. Для обменных множителей X получаем

$$X_i = \frac{(g_{e_g}^{(i)} - 1)}{2U} t_{\pi\sigma} (t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta) - \frac{(g_{t_{2g}}^{(i)} - 1)}{3U} t_{\pi\pi} t_{\sigma\pi} \cos \theta, \quad (30)$$

где $g_{e_g}^{(i)}$, $g_{t_{2g}}^{(i)}$ — эффективные « g -факторы» (см. выше) соответственно для e_g -, t_{2g} -подоболочек, $t_{\sigma\sigma} > t_{\pi\sigma} > t_{\pi\pi} > t_{ss}$ — положительно определенные интегралы $d-d$ -переноса, U — энергия $d-d$ -переноса (энергия корреляции). Общий вид безразмерных коэффициентов Y , определяемых спин-орбитальными константами и энергиями возбуждения, более сложен (см., например, работу [56]). Коэффициенты X и Y представлены в табл. 3 для $3d$ -ионов S -типа, где ξ_{3d} — спин-орбитальный параметр, $\Delta E_{2S+1\Gamma}$ — энергия возбужденного кристаллического терма ${}^{2S+1}\Gamma$, взаимодействующего с основным состоянием за счет V_{SO} .

Знаки коэффициентов X и Y в табл. 3 предсказаны для довольно больших углов сверхобменной связи $|\cos \theta_{12}| > t_{ss}/t_{\sigma\sigma}$, которые типичны для многих $3d$ -соединений, таких как оксиды, и отношения $\Delta E_{4T_{1g}}(41) < \Delta E_{4T_{1g}}(32)$, типичного для высокоспиновой конфигурации $3d^5$. Возбужденная конфигурация $t_{2g}^2 e_g^3$ не дает вклада в ДМ-взаимодействие для $3d^5$ -ионов.

Стоит отметить, что ранее мы выявили и исправили случайную ошибку в знаке параметров X_i , допущенную как в наших предыдущих статьях [10, 11], так и в недавней статье [12]. Здесь и далее мы используем правильные знаки для X_i в (30) и табл. 3 [56].

Довольно простые выражения для множителей X_i и Y_i получены без учета эффектов смешивания/взаимодействия термов ${}^{2S+1}\Gamma$ одинаковой симметрии и вклада пустых подоболочек в обменную связь (см. работу [11]). Тем не менее данные табл. 3 позволяют нам оценить как численное значение, так и знак параметров d_{12} .

Следует отметить, что для критического угла θ_{cr} смены знака вектора Дзялошинского имеем

$$\cos \theta_{cr} = -d_1/d_2 = \lambda_s^2/\lambda_\sigma^2$$

для пар d^8-d^8 и

$$\cos \theta_{cr} = \lambda_s^2/(\lambda_\sigma^2 - \lambda_\pi^2)$$

для пар d^5-d^5 . Используя различные экспериментальные данные для параметров ковалентности

Таблица 3. Выражения для коэффициентов X и Y , определяющих величину и знак вектора Дзялошинского в парах $3d$ -ионов S -типа с локальной октаэдрической симметрией. Знаки коэффициентов X_i соответствуют углам сверхобменной связи $\theta > \theta_{cr}$

Основное состояние	X	Знак X	Y	Знак Y	Возбужденное состояние
$3d^3(t_{2g}^3):^4A_{2g}$ V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	$-\frac{1}{3U}t_{\pi\pi}t_{\sigma\pi}\cos\theta$	+	$\frac{2\xi_{3d}}{3\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\Delta E_{4T_{2g}}} + \frac{2}{\Delta E_{2T_{2g}}}\right)$	+	$t_{2g}^2e_g^1$
$3d^5(t_{2g}^3e_g^2):^6A_{1g}$ Mn^{2+}, Fe^{3+}	$-\frac{1}{5U}(t_{\pi\pi}t_{\sigma\pi}\cos\theta - t_{\pi\sigma}(t_{ss} + t_{\sigma\sigma}\cos\theta))$	-	$-\frac{6\xi_{3d}}{5\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\Delta E_{4T_{1g}}(41)} - \frac{1}{\Delta E_{4T_{1g}}(23)}\right)$	-	$t_{2g}^4e_g^1, t_{2g}^2e_g^3$
$3d^8(t_{2g}^6e_g^2):^3A_{2g}$ Ni^{2+}, Cu^{3+}	$\frac{1}{2U}t_{\pi\sigma}(t_{ss} + t_{\sigma\sigma}\cos\theta)$	-	$\frac{3\xi_{3d}}{2\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\Delta E_{3T_{2g}}} + \frac{1}{\Delta E_{1T_{2g}}}\right)$	+	$t_{2g}^5e_g^3$

(см., например, работу [59]), мы приходим к $d_1/d_2 \sim 1/5 - 1/3$ и $\theta_{cr} \approx 100^\circ-110^\circ$ для пар $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ в оксидах.

Соотношение между различными множителями X при типичных для ортоферритов $RFeO_3$ и ортохромитов $RCrO_3$ геометрии сверхобмена и параметрах ковалентности выглядит как [11]

$$|X_{d^8}| \geq |X_{d^3}| \geq |X_{d^5}|, \quad (31)$$

тем не менее, следует подчеркнуть их зависимость от геометрии сверхобмена и параметров ковалентности. Простое сравнение обменных множителей X (см. (30) и табл. 3) с обменными параметрами $I(\gamma_i\gamma_j)$ (15) свидетельствует о их сравнимой величине. Соотношение (16) позволяет установить более определенное соответствие. При типичных величинах параметра кристаллического поля $10Dq \approx 1.5$ эВ мы получим следующие соотношения между различными множителями Y [11]:

$$|Y_{d^8}| \geq |Y_{d^5}| \geq |Y_{d^3}|, \quad (32)$$

причем $Y_{d^8} \approx 7.0 \cdot 10^{-2}$, $Y_{d^5} \approx -2.5 \cdot 10^{-2}$, $Y_{d^3} \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$.

Наибольшее значение коэффициента d_{12} предсказывается для пар d^8-d^8 , а для пар d^5-d^5 можно ожидать гораздо меньшего (может быть, на порядок) значения. Для пар d^3-d^3 этот коэффициент будет, по видимому, несколько выше значения для пар d^5-d^5 . Для разных пар: $d_{12}(d^3-d^5) \approx -d_{12}(d^3-d^3)$; $d_{12}(d^8-d^5) \approx d_{12}(d^5-d^5)$; $d_{12}(d^3-d^8) \geq d_{12}(d^3-d^3)$. Удивительно, но, несмотря на сильную изотропную обменную связь для пар d^5-d^5 и d^5-d^8 , ДМ-взаимодействие для них ожидается быть наименьшим среди пар ионов S -типа. Для пар d^5-d^5 , в частности $Fe^{3+}-Fe^{3+}$, мы имеем два компенсационных эффек-

Таблица 4. Теоретические предсказания знаков векторов Дзялошинского в парах $3d$ -ионов S -типа с локальной октаэдрической симметрией и углом сверхобменной связи $\theta > \theta_{cr}$

$3d^n$	$3d^3(t_{2g}^3)$	$3d^5(t_{2g}^3e_g^2)$	$3d^8(t_{2g}^6e_g^2)$
$3d^3(t_{2g}^3)$	+	-	+
$3d^5(t_{2g}^3e_g^2)$	-	+	+
$3d^8(t_{2g}^6e_g^2)$	+	+	-

та. Во-первых, вклад σ -связи в множитель X частично компенсируется вкладом π -связи, во-вторых, вклад от термина ${}^4T_{1g}$ конфигурации $t_{2g}^4e_g^1$ частично компенсируется вкладом от термина ${}^4T_{1g}$ конфигурации $t_{2g}^2e_g^3$.

Теоретические предсказания «исправленного» знака вектора Дзялошинского в парах $3d$ -ионов S -типа с локальной октаэдрической симметрией (правила знаков) представлены в табл. 4. Знаки для пар d^3-d^3 , d^5-d^5 , и d^3-d^8 оказываются одинаковыми, но противоположными знакам для пар d^3-d^5 и d^8-d^8 . Подобно тому, как разные знаки обычного обменного интеграла определяют разный (ферро-антиферро) магнитный порядок, разные знаки векторов Дзялошинского создают возможность неоднородного (ферро-антиферро) упорядочения локальных слабых (анти)ферромагнитных моментов, или локальный явный/скрытый скос магнитных моментов. Новое магнитное явление и новый класс магнитных материалов, которые представляют собой системы типа твердых растворов $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ с конкурирующими знаками векторов Дзялошинского, будут рассмотрены ниже (см. разд. 5) подробнее.

3.3. DM-взаимодействие в тригональных гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и борате FeBO_3

Применяя нашу теорию, предполагающую идеальную октаэдрическую симметрию ионов S -типа, к классическому слабому ферромагнетику $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, мы приходим к несколько неожиданному выводу, поскольку теория предсказывает, что вклад трех эквивалентных сверхобменных связей $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ для двух FeO_6^{9-} -октаэдров в суммарный вектор Дзялошинского строго обращается в нуль. Точно такой же результат будет получен, если рассмотреть прямой обмен $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ в системе двух идеальных FeO_6^{9-} -октаэдров, связанных через три общих иона кислорода, когда $\mathbf{R}_{12} \parallel C_3$. Очевидно, что именно этот факт является причиной столь малой величины угла скоса магнитных подрешеток в гематите, который на порядок меньше, чем, например, в ортоферритах RFeO_3 или борате FeBO_3 . Так в чем же истинная природа слабого ферромагнетизма в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ставшем исторически первым слабым ферромагнетиком? Каково микроскопическое происхождение ненулевого вектора Дзялошинского, который должен быть направлен вдоль оси симметрии C_3 согласно правилам Мория? Прежде всего, мы должны обратить внимание на тригональные искажения октаэдров FeO_6^{9-} , которые обладают симметрией T_2 и приводят к смешиванию термов ${}^4T_{1g}$ с термами ${}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{2g}$. В принципе, лучший способ решить проблему, это использовать систему координат, в которой ось O_z направлена вдоль оси симметрии C_3 , а не обычно применяемую геометрию $O_z \parallel C_4$ [56]. Симметричный анализ показывает, что аксиальное искажение вдоль связи $\text{Fe}_1^{3+}\text{-Fe}_2^{3+}$ может индуцировать DM-взаимодействие с вектором Дзялошинского, направленным вдоль связи, однако только для локально неэквивалентных центров Fe^{3+} , иначе мы приходим к точной компенсации вкладов спин-орбитальных взаимодействий на узлах 1 и 2 [56].

Тригональный гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет ту же кристаллическую симметрию $R\bar{3}c - D_{3d}^6$, что и слабый ферромагнетик FeBO_3 . Кроме того, борат может быть «преобразован» в гематит за счет замещения ионов V^{3+} на Fe^{3+} со смещением как «старых», так и «новых» ионов железа вдоль тригональной оси. В результате мы приходим к появлению дополнительной сильной изотропной (сверх)обменной связи нецентросимметричных октаэдров FeO_6 через три общих кислорода с короткими расстояниями Fe-O (1.942 Å), что определяет очень высокую температуру Нееля $T_N = 948$ К в гематите по сравнению с

$T_N = 348$ К в борате. Однако симметрия D_{3h} этих обменных связей указывает на четкую компенсацию вклада двух ионов Fe в вектор Дзялошинского. Другими словами, слабый ферромагнетизм в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ определяется DM-взаимодействием для тех же связей Fe-O-Fe , что и в борате FeBO_3 . Однако длина связей Fe-O в гематите (2.111 Å) заметно больше, чем в борате (2.028 Å), что указывает на значительно более слабое DM-взаимодействие. Комбинация более слабого DM-взаимодействия и более сильного изотропного обмена в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с FeBO_3 действительно объясняет разницу на один порядок в углах скоса магнитных подрешеток.

3.4. DM-взаимодействие с участием редкоземельных ионов

Спин-орбитальное взаимодействие для редкоземельных ионов с валентной конфигурацией $4f^n$ диагонально на базисе $(LS)J$ -мультиплетов, так что обычное DM-взаимодействие

$$\begin{aligned} \hat{H}_{DM}^{ff} &= \sum_{m>n} (\mathbf{d}_{mn} \cdot [\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n]) = \\ &= \sum_{m>n} (g_m - 1)(g_n - 1)(\mathbf{d}_{mn} \cdot [\mathbf{J}_m \times \mathbf{J}_n]) \end{aligned} \quad (33)$$

($g_{m,n}$ — факторы Ланде) может появиться для сверхобмена $f\text{-O-f}$ только благодаря спин-орбитальному взаимодействию на промежуточном лиганде. Очевидно, что для сверхобмена R-ион — $3d$ -ион мы имеем дополнительный вклад спин-орбитального взаимодействия для $3d$ -иона. DM-взаимодействие R-ион — $3d$ -ион $\text{R}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd}$)

$$\hat{H}_{DM}^{fd} = \sum_{m>n} (\mathbf{d}_{mn} \cdot [\mathbf{J}_m \times \mathbf{S}_n]) \quad (34)$$

рассматривалось теоретически и экспериментально в работах [60, 61].

Эффективное поле на R-ионе может быть представлено в виде суммы ферро- и антиферромагнитного вкладов:

$$\mathbf{H}_{fd} = \alpha \mathbf{F} + \overset{\leftrightarrow}{\beta} \mathbf{G}, \quad (35)$$

где α определяет вклад изотропного обмена $f\text{-}d$, тогда как тензор $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$ описывает вклад симметричных и антисимметричных анизотропных взаимодействий $f\text{-}d$. Эти взаимодействия исследовались в GdFeO_3 [60], причем авторы нашли, что

$$\alpha F_z = -0.19;$$

$$\beta_{zx} G_x = (\beta_{zx}^s + \beta_{zx}^a) G_x = -0.05 + 0.21 = 0.16 \quad (36)$$

(в Тесла). Довольно неожиданно оказалось, что антисимметричный антиферромагнитный вклад $\beta_{zx}^a G_x$ в эффективное поле на ионах Gd^{3+} в фазе Γ_4 при $T = 0$ К, который определяется DM-взаимодействием $f-d$, является ведущим вкладом. Более того, согласно данным работы [61], в $GdCrO_3$

$$\alpha F_z = -0.13,$$

$$\beta_{zx} G_x = (\beta_{zx}^s + \beta_{zx}^a) G_x = +0.05 - 0.47 = -0.42, \quad (37)$$

т. е. DM-взаимодействие $f-d$ имеет еще большую величину, чем в $GdFeO_3$, однако с противоположным знаком, что согласуется с противоположными знаками коэффициента Y для Fe^{3+} и Cr^{3+} (см. табл. 3).

4. ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕОРИИ В СРАВНЕНИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

4.1. Взаимодействие Дзялошинского в ортоферритах

Четыре иона Fe^{3+} занимают позиции $4b$ в орторомбической элементарной ячейке ортоферритов $RFeO_3$ (пространственная группа $Pbnm$):

$$1 (1/2, 0, 0); 2 (1/2, 0, 1/2); 3 (0, 1/2, 1/2); 4 (0, 1/2, 0).$$

Классические базисные векторы магнитной структуры для $3d$ -подрешетки определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} 4S\mathbf{F} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \\ 4S\mathbf{G} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \\ 4S\mathbf{C} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \\ 4S\mathbf{A} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4. \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь \mathbf{G} описывает основную антиферромагнитную компоненту магнитной структуры, \mathbf{F} — вектор ферромагнетизма (явный скос подрешеток), слабые антиферромагнитные компоненты \mathbf{C} и \mathbf{A} описывают скос магнитных подрешеток без суммарного магнитного момента (скрытый скос подрешеток). «Разрешенные» спиновые конфигурации для $3d$ -подрешетки обозначаются как $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$, $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$, $\Gamma_4 (G_x, A_y, F_z)$, где в скобках фигурируют единственные отличные от нуля компоненты базисных векторов. Отметим, что в литературе можно найти разные варианты нумерации позиций ионов Fe^{3+} (см., например, работы [53, 62]), так что базисные векторы \mathbf{G} , \mathbf{C} , \mathbf{A} могут различаться знаком.

В простейшем классическом приближении оператор симметричных и антисимметричных обменных $d-d$ -взаимодействий в ортоферритах

$$\hat{H} = \sum_{i>j} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{i>j} (\mathbf{d}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]) \quad (39)$$

можно записать в терминах базисных векторов как свободную энергию следующим образом (см., например, работу [11] и ссылки в ней):

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{J_F}{2} \mathbf{F}^2 + \frac{J_G}{2} \mathbf{G}^2 + \frac{J_C}{2} \mathbf{C}^2 + \frac{J_A}{2} \mathbf{A}^2 + \\ &+ D_x (C_y G_z - C_z G_y) + D_y (F_z G_x - F_x G_z) + \\ &+ D_z (A_x G_y - A_y G_x) + d_x (A_y F_z - A_z F_y) + \\ &+ d_y (C_z A_x - C_x A_z) + d_z (C_x F_y - C_y F_x), \end{aligned} \quad (40)$$

где для энергии, рассчитанной на один ион,

$$J_F = -J_G = S^2 (2J_{ab} + J_c),$$

$$J_A = -J_C = S^2 (2J_{ab} - J_c),$$

$$D_x = -S^2 \sum_2 d_x(12),$$

$$D_y = -S^2 \left(\sum_4 d_y(14) + \sum_2 d_y(12) \right), \quad (41)$$

$$D_z = -S^2 \sum_4 d_z(14).$$

Минимизируя свободную энергию при условии $\mathbf{F}^2 + \mathbf{G}^2 + \mathbf{C}^2 + \mathbf{A}^2 = 1$ и $F, C, A \ll G$, найдем

$$\begin{aligned} F_z &= -\frac{D_y}{J_F - J_G} G_x, & A_y &= \frac{D_z}{J_A - J_G} G_x, \\ F_x &= \frac{D_y}{J_F - J_G} G_z, & C_y &= -\frac{D_x}{J_C - J_G} G_z, \\ A_x &= -\frac{D_z}{J_A - J_G} G_y, & C_z &= \frac{D_x}{J_C - J_G} G_y. \end{aligned} \quad (42)$$

4.2. Явный и скрытый скос магнитных подрешеток в ортоферритах

Рисунок 3 показывает достаточно сложную структуру сверхобменных связей $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ в ортоферритах, что определяет и сложную структурную зависимость векторов Дзялошинского. В табл. 5 представлены структурные факторы $[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_{x,y,z}$ для сверхобменных связей иона Fe^{3+} в позиции $(1/2, 0, 0)$ с ближайшими соседями в ортоферритах с численными значениями для $YFeO_3$. Легко видеть, что слабый ферромагнетизм в ортоферритах связан с y -компонентой вектора

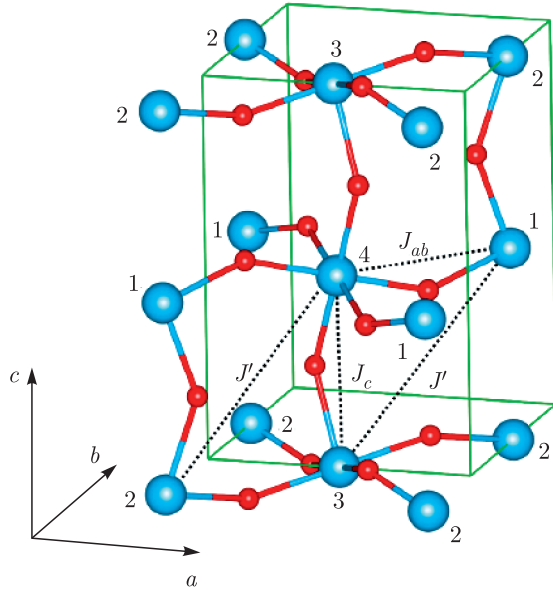


Рис. 3. Структура сверхобменных связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ в ортоферритах. J_{ab} и J_c — обменные интегралы для ближайших соседей, J' — обменный интеграл для соседей, следующих за ближайшими. 1, 2, 3, 4 — ионы Fe^{3+} в четырех неэквивалентных позициях. Воспроизведено из работы [53]

Дзялошинского, величина которой составляет всего лишь около трети от его максимальной величины.

В 1975 г. мы использовали простую формулу для вектора Дзялошинского (6) и структурные факторы из табл. 5, чтобы найти связь между кристаллографической и «скошенной» магнитной структурами для четырехподрешеточных ортоферритов RFeO_3 и ортохромитов RCrO_3 [9, 11] (см. рис. 4), где основной антиферромагнитный порядок G-типа сопровождается как явным скосом подрешеток, характеризующимся ферромагнитным вектором \mathbf{F} (слабый ферромагнетизм!), так и двумя типа скрытого скоса подрешеток, \mathbf{A} и \mathbf{C} (слабый антиферромагнетизм!):

$$F_x = \frac{(x_1+2z_2)ac}{6l^2} \frac{d}{J} G_z, \quad F_z = -\frac{(x_1+2z_2)ac}{6l^2} \frac{d}{J} G_x,$$

$$A_x = \frac{(1/2 + y_2 - x_2)ab}{2l^2} \frac{d}{J} G_y,$$

$$A_y = -\frac{(1/2 + y_2 - x_2)ab}{2l^2} \frac{d}{J} G_x, \quad (43)$$

$$C_y = \frac{(1/2 - y_1)bc}{2l^2} \frac{d}{J} G_z,$$

$$C_z = -\frac{(1/2 - y_1)bc}{2l^2} \frac{d}{J} G_y,$$

где a, b, c — параметры элементарной ячейки, $x_{1,2}, y_{1,2}, z_2$ — кислородные ($\text{O}_{\text{I,II}}$) параметры,

l — средняя длина связи катион-анион. Эти соотношения предполагают усреднение по связям $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ в ab -плоскости и вдоль оси c . Отметим, что $|A_{x,y}| > |F_{x,z}| > |C_{y,z}|$.

Прежде всего, мы приходим к простой связи между кристаллографическими параметрами и магнитным моментом Fe-подрешетки: в единицах $\text{Гс} \cdot \text{г}/\text{см}^3$

$$M_{\text{Fe}} = \frac{4g\mu_B S}{\rho V} |F_{x,z}| = \frac{2g\mu_B Sac}{3l^2 \rho V} (x_1 + 2z_2) \frac{d(\theta)}{J(\theta)}, \quad (44)$$

где ρ и V — соответственно плотность и объем элементарной ячейки. Явный скос магнитных подрешеток, или вектор ферромагнетизма $F_{x,z}$ может быть рассчитан через отношение поля Дзялошинского (H_D) к обменному полю (H_E):

$$F = H_D/2H_E. \quad (45)$$

Если мы знаем поля Дзялошинского, то сможем рассчитать множитель $d(\theta)$ в ортоферритах следующим образом:

$$H_D = \frac{S}{g\mu_B} \sum_i |d_y(1i)| = \frac{S}{g\mu_B} (x_1 + 2z_2) \frac{ac}{l^2} |d(\theta)|, \quad (46)$$

что дает $|d(\theta)| \approx 3.2 \text{ К} = 0.28 \text{ мэВ}$ в YFeO_3 при $H_D = 140 \text{ кЭ}$ [17]. Это значение находится в хорошем согласии с данными недавних экспериментов [52, 53], которые позволили найти информацию о векторе Дзялошинского на основе измерений спектра спиновых волн. Отметим, что несмотря на то, что $F_z \approx 0.01$ параметр $d(\theta)$ всего лишь на порядок величины меньше обменного интеграла в YFeO_3 .

Наши результаты стимулировали экспериментальные исследования скрытого скоса магнитных подрешеток, или «слабого антиферромагнетизма» в ортоферритах. Как показано в табл. 6, теоретически предсказанные отношения между явным и скрытым скосом магнитных подрешеток хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для различных ортоферритов с помощью ЯМР [22], рассеяния нейтронов, измерений низкоэнергетических спиновых возбуждений с помощью неупругого рассеяния нейтронов и поглощения терагерцевого излучения [23, 52, 53, 63].

Таблица 5. Структурные множители $[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_{x,y,z}$ для сверхобменно-связанных пар Fe₁-O-Fe_{2,4} в ортоферритах с численными значениями для YFeO₃, a, b, c — параметры решетки, l — средняя длина связи Fe-O, x_1, y_1, x_2, y_2, z_2 — кислородные параметры соответственно для позиций O(4c) и O(8d)

	$[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_x$	$[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_y$	$[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_z$
2	$\frac{(1/2 - y_1)bc}{2l^2} = 0.20$	$-\frac{x_1ac}{2l^2} = -0.55$	0
4	$\pm \frac{z_2bc}{2l^2} = \pm 0.31$	$-\frac{z_2ac}{2l^2} = -0.29$	$\frac{(y_2 - x_2 + 1/2)ab}{2l^2} = 0.41$

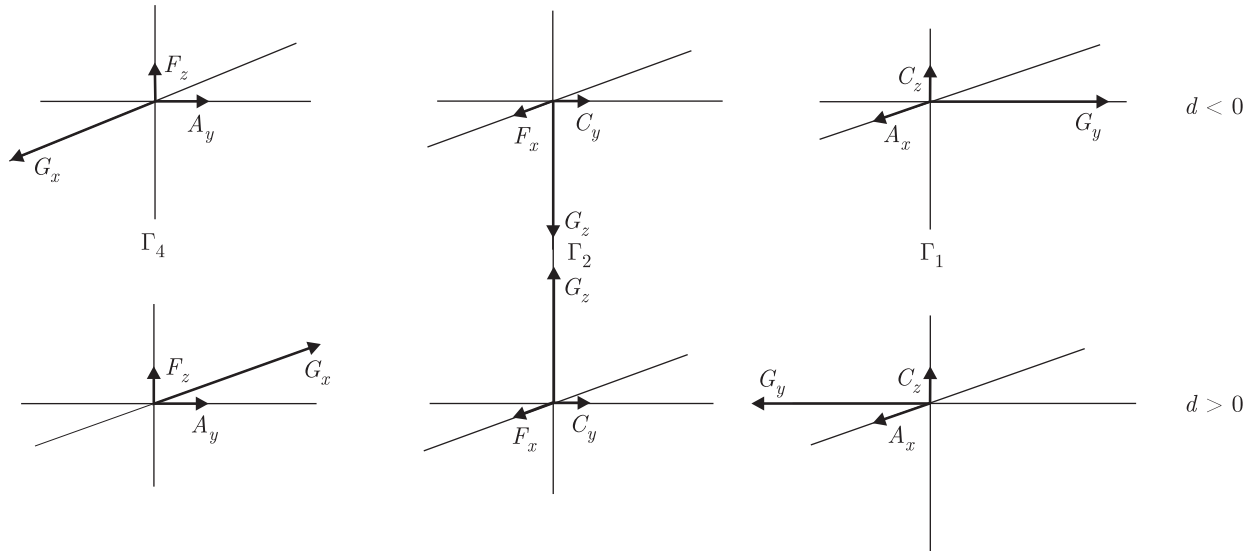


Рис. 4. Базисные векторы магнитной структуры для 3d-подрешетки в ортоферритах RFeO₃ и ортохромитах RCrO₃

4.3. DM-взаимодействие и эффективная магнитная анизотропия

Ниже мы продемонстрируем вклад DM-взаимодействия в эффективную магнитную анизотропию ортоферритов. Классические энергии трех спиновых конфигураций в ортоферритах $\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$, $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, и $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$ при $|F_x| = |F_z| = F$, $|C_y| = |C_z| = C$, $|A_x| = |A_z| = A$ могут быть представлены следующим образом [11]:

$$E_{\Gamma_1} = E_G - 48JS^2F^2 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{C}{F} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{A}{F} \right)^2 \right], \quad (47)$$

$$E_{\Gamma_2} = E_G - 48JS^2F^2 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{C}{F} \right)^2 \right], \quad (48)$$

$$E_{\Gamma_4} = E_G - 48JS^2F^2 \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{A}{F} \right)^2 \right], \quad (49)$$

с очевидным соотношением $E_{\Gamma_4} < E_{\Gamma_1} \leq E_{\Gamma_2}$. Знание этих энергий позволяет найти величины соответствующего вклада в константы «внутриплоскостной» анизотропии $E_{an} = k_1 \cos 2\theta$ (ac -, bc -плоскости), $E_{an} = k_1 \cos 2\varphi$ (ab -плоскость):

$$k_1(ac) = \frac{1}{2}(E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_4}), \quad k_1(bc) = \frac{1}{2}(E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_1}),$$

$$k_1(ab) = \frac{1}{2}(E_{\Gamma_4} - E_{\Gamma_1}).$$

Детальный анализ различных механизмов магнитной анизотропии ортоферритов [11, 64] указывает на ведущий вклад DM-взаимодействия. Для всех ортоферритов RFeO₃ этот механизм действительно предсказывает минимальную энергию для конфигурации Γ_4 , которая фактически реализуется как основное состояние для всех ортоферритов, если пренебречь взаимодействием R-Fe. Кроме того, предсказываемое значение константы магнитной

Таблица 6. Скрытый скос магнитных подрешеток в ортоферритах

Ортоферрит	A_y/F_z , теория [9]	A_y/F_z , эксп.	A_y/C_y , теория [9]	A_y/C_y , эксп.
YFeO ₃	1.10	1.10 ± 0.03 [22] 1.23 ± 0.2 [23] 1.1 ± 0.1 [63] 1.14 [52] 1.03 [53]	2.04	?
HoFeO ₃	1.16	0.85 ± 0.10 [63]	2.00	?
TmFeO ₃	1.10	1.25 ± 0.05 [22]	1.83	?
YbFeO ₃	1.11	1.22 ± 0.05 [23]	1.79	2.0 ± 0.2 [22]

анизотропии в плоскости ac для YFeO₃ $k_1(ac) = 2.0 \cdot 10^5$ эрг/см³ достаточно близко к экспериментальному значению $2.5 \cdot 10^5$ эрг/см³ [17]. Интересно, что модель предсказывает близкую энергию для конфигураций Γ_1 и Γ_2 , так что $|k_1(bc)|$ примерно на один порядок меньше, чем $|k_1(ac)|$ и $|k_1(ab)|$ для большинства ортоферритов [11, 64]. Это означает, что анизотропия в плоскости bc будет определяться конкуренцией ДМ-взаимодействия с относительно слабыми вкладами, такими как магнитодипольное взаимодействие и одноионная анизотропия. Следует отметить, что знак и величина $k_1(bc)$ имеют большое значение для определения типа доменных стенок в ортоферритах в их базовой конфигурации Γ_4 (см., например, работу [65]).

5. СЛАБЫЙ ФЕРРИМАГНЕТИЗМ — НОВЫЙ ТИП МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ЗНАКАМИ ВЕКТОРА ДЗЯЛОШИНСКОГО

Первые экспериментальные исследования смешанных ортоферритов-ортохромитов, проведенные в Московском университете в группе Кадомцевой, подтвердили теоретические предсказания относительно знаков векторов Дзялошинского и выявили слабоферримагнитное поведение YFe_{1-x}Cr_xO₃ [21] из-за конкуренции ДМ-взаимодействий Fe–Fe, Cr–Cr и Fe–Cr с антипараллельной ориентацией средних слабоферромагнитных моментов подсистем Fe и Cr в широком диапазоне концентраций. Другими словами, был предсказан новый класс смешанных $3d$ -систем с конкурирующими знаками вектора Дзялошинского, так называемых слабых ферримагнетиков.

Поперечный слабоферромагнитный момент примесного иона Cr³⁺ в ортоферрите YFeO₃ можно оценить следующим образом:

$$\mathbf{m}_{Cr} = g\mu_B S_{Cr}(2\delta - 1) \mathbf{F}, \quad (50)$$

где безразмерный параметр

$$\delta = \frac{d_{CrFe}}{d_{FeFe}} \frac{I_{FeFe}}{I_{CrFe}} \quad (51)$$

характеризует относительную величину ДМ-взаимодействия примесь–матрица. Сравнивая \mathbf{m}_{Cr} со значением $\mathbf{m}_{Fe} = g\mu_B S_{Fe} \mathbf{F}$ для матрицы, мы видим, что слабоферромагнитный момент для примеси Cr антипараллелен слабоферромагнитному моменту матрицы Fe даже для положительных, но малых $\delta < 1/2$. Однако эффект более выражен для отрицательных значений δ , т.е. для разных знаков d_{CrFe} и d_{FeFe} . Результаты простого расчета в приближении среднего поля (МФА), представленные на рис. 5–7 в сравнении с экспериментальными данными для слабых ферримагнетиков RFe_{1-x}Cr_xO₃, Mn_{1-x}Ni_xCO₃, Fe_{1-x}Cr_xVO₃ [21, 66–70], указывают на нетривиальные концентрационные и температурные зависимости намагниченности, в частности, точки компенсации.

На рис. 5а–в представлены расчетная (МФА) фазовая диаграмма слабого ферримагнетика, концентрационная зависимость низкотемпературной суммарной намагниченности и парциальных вкладов Fe-, Cr-подрешеток в YFe_{1-x}Cr_xO₃, вычисленных при постоянном значении $\delta = -4$. Сравнение экспериментальных данных для суммарной низкотемпературной намагниченности [21] с МФА-расчетами при $\delta = -2$ (рис. 5б) указывает на достаточно хорошее согласие везде, кроме $x \sim 0.5$, где параметр

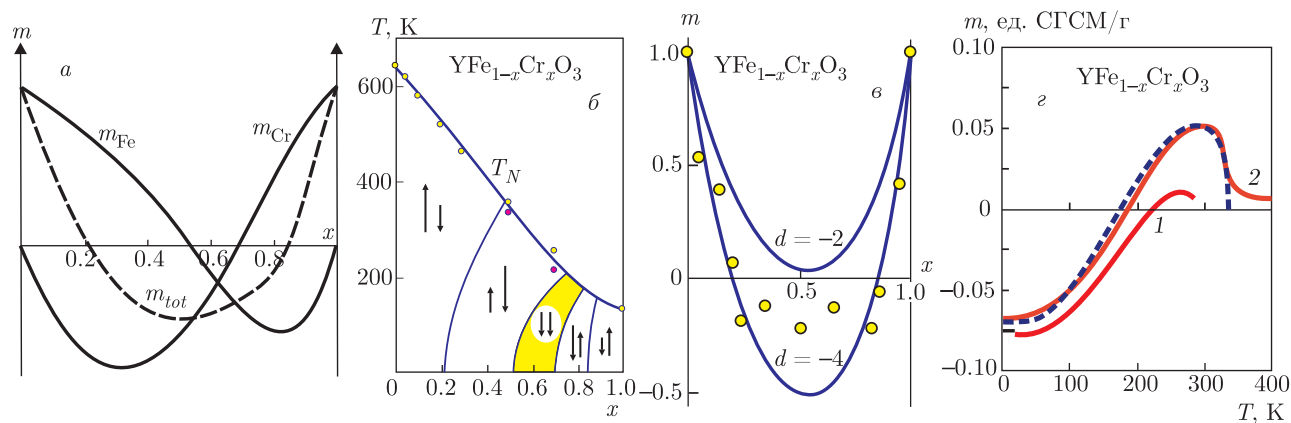


Рис. 5. а) Концентрационная зависимость парциальных вкладов Fe-, Cr-подрешеток в намагниченность $YFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$. б) Фазовая (MFA) диаграмма $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ при $\delta = -4$; левая и правая стрелки указывают ориентацию и относительную величину магнитных моментов соответственно Fe- и Cr-подрешеток. «Внешние» и «внутренние» тонкие линии указывают на точки компенсации соответственно полной и парциальных (Fe, Cr) намагниченностей. Экспериментальные значения T_N для моно- и поликристаллических образцов указаны соответственно светлыми и темными кружками. в) Концентрационная зависимость низкотемпературной намагниченности в $YFe_{1-x}Cr_xO_3$: кружки — экспериментальные данные [21], кривые — расчетные данные при $\delta = -2$ и -4 . г) Температурная зависимость намагниченности в $YFe_{1-x}Cr_xO_3$: жирные кривые — экспериментальные данные для $x = 0.38$ (кривая 1 — [66]) и для $x = 0.4$ (кривая 2 — [71]), пунктирная кривая — MFA-расчет для $x = 0.4$ [71] при $d_{FeCr} = -0.39$ К

δ кажется ближе к $\delta = -3$. На рис. 5г сравниваются первые экспериментальные данные по температурной зависимости намагниченности $m(T)$ в слабом ферримагнетике $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0.38$) ([66] — кривая 1) с недавними данными для близкого состава с $x = 0.4$ ([71] — кривая 2). Стоит отметить, что недавние MFA-расчеты, выполненные в работе [71] при $d_{FeCr} = -0.39$ К, дают очень хорошее описание $m(T)$ при $x = 0.4$. Отметим, что авторы [71] обнаружили довольно сильную зависимость параметра d_{FeCr} от концентрации x .

Концентрационная и температурная зависимости намагниченности в $LuFe_{1-x}Cr_xO_3$ хорошо описываются простой моделью MFA в предположении постоянного знака намагниченности и постоянном значении $\delta = -1.5$ (рис. 6 [67]), что, строго говоря, не исключало возможности альтернативного описания зависимости $m(x)$ с двумя точками концентрационной компенсации намагниченности (см. пунктирную линию на рис. 6а). Кроме того, вообще говоря, отсутствие точек концентрационной компенсации для низкотемпературной намагниченности $m(x, T) = 77$ К не означает отсутствия точек компенсации при более высоких температурах. Действительно, намного позже, в 2016 г., авторы [72] наблюдали спонтанное перемагничивание в поликристаллическом $LuFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ниже $T_N = 290$ К при температуре компенсации $T_{comp} = 224$ К, а авторы [73] провели расчеты с

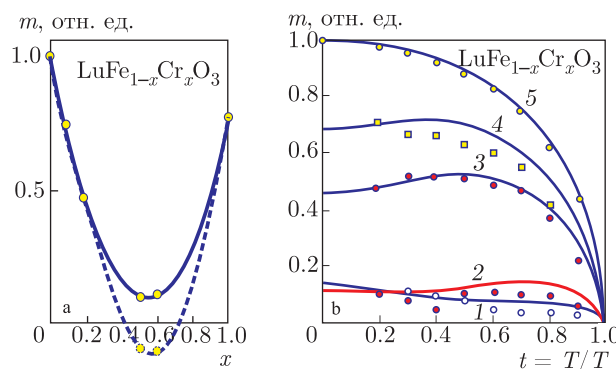


Рис. 6. а) Концентрационная зависимость низкотемпературной ($T = 77$ К) намагниченности $LuFe_{1-x}Cr_xO_3$: кружки — экспериментальные данные [67], жирные кривые — MFA-расчет при $\delta = -1.5$. б) Температурная зависимость намагниченности $LuFe_{1-x}Cr_xO_3$: кружки — экспериментальные данные [67] для $x = 0.6$ (1), 0.5 (2), 0.2 (3), 0.1 (4), 0 (5), жирные кривые — MFA-расчет при $\delta = -1.5$

помощью классического метода Монте-Карло для $RFe_{1-x}Cr_xO_3$ с $R = Y$ и Lu , сравнив результаты численного моделирования с экспериментами и расчетами MFA. Помимо зависимости $T_N(x)$, эта модель способна воспроизвести смену знака намагниченности, наблюдаемое экспериментально в процессе охлаждения в поле для промежуточных значений x . В отличие от $YFeO_3$ и $YCrO_3$, которые являются слабыми ферромагнетиками с основной магнитной структурой типа G_xF_z ниже T_N , сла-

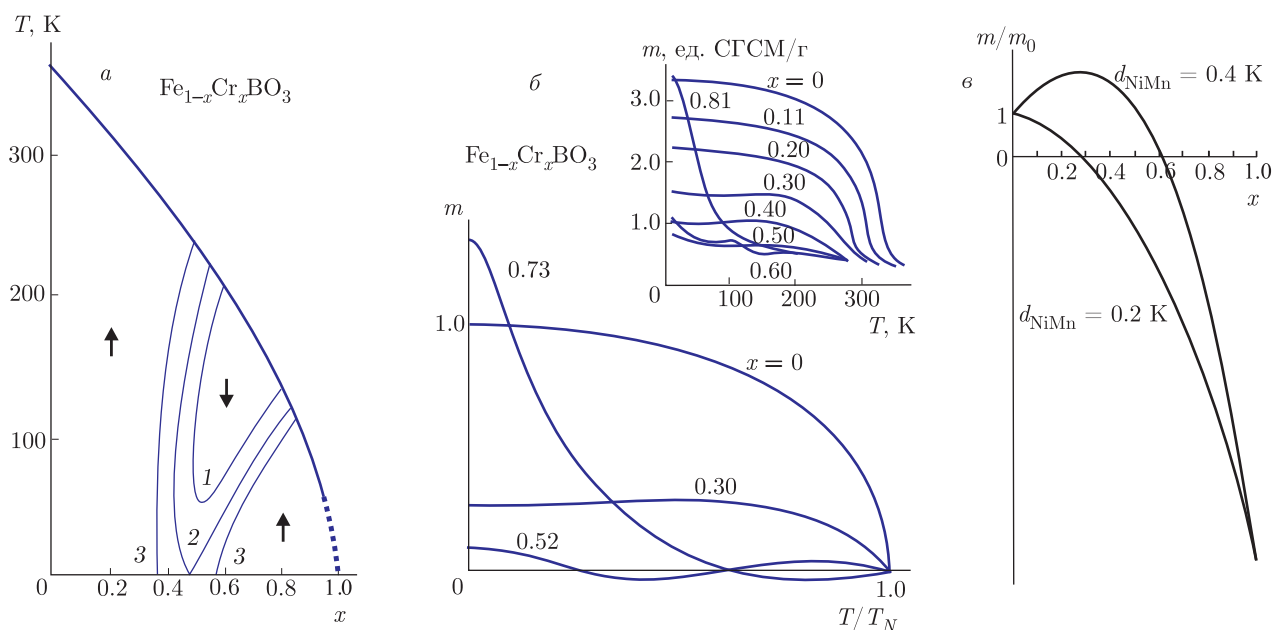


Рис. 7. а) Результаты MFA-моделирования фазовой T - x -диаграммы слабого ферриамгнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$ [68] при $I_{\text{FeFe}} = I_{\text{FeCr}} = -20.3$ К, $I_{\text{CrCr}} = 2.0$ К, стрелки указывают ориентацию суммарного слабоферримагнитного момента. Кривые 1, 2, 3 указывают точки компенсации при $d_z(\text{FeFe}) = d_z(\text{CrCr}) = 0.67$ К, $d_z(\text{FeCr}) = -0.67$ К (1), -0.75 К (2), -0.90 К (3). б) Результаты MFA-моделирования температурной зависимости суммарной намагниченности в $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$ [68] при $d_z(\text{FeFe}) = d_z(\text{CrCr}) = -d_z(\text{FeCr}) = 0.67$ К для различных составов, на вставке — экспериментальные данные работы [77] во внешнем магнитном поле 1 Тл. в) Результаты MFA-моделирования концентрационной зависимости низкотемпературной намагниченности в $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{CO}_3$ [70] при $d_z(\text{MnNi}) > d_z^{(0)}(\text{MnNi})$ и $d_z(\text{MnNi}) < d_z^{(0)}(\text{MnNi})$

быве ферримагнетики ортоферриты-ортохромиты $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ обнаруживают полную или частичную спин-переориентацию типа $G_xF_z - G_zF_x$ в широком диапазоне замещения. Такое неожиданное поведение, обычно типичное для ортоферритов с магнитными редкоземельными ионами (Er, Tm, Dy и т. д.), объясняется, главным образом, сильным уменьшением вклада ДМ-взаимодействия в магнитную анизотропию в плоскости ac при $x = 0.5-0.6$ [74, 75]. В отличие от иттриевой системы ортоферриты-ортохромиты лютеция $\text{LuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$, и 1.0) сохраняют основную магнитную структуру типа G_xF_z без признаков спонтанного спин-переориентационного перехода. Это различие можно объяснить значительно большим вкладом одноионной анизотропии в k_{ac} в LuFeO_3 по сравнению с YFeO_3 [11, 76].

Обратимся к особенностям других слабых ферримагнетиков. На рис. 7а показана расчетная фазовая диаграмма тригонального слабого ферримагнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$ [68]. Экспериментальные исследования температурной зависимости намагниченности в интервале от 4.2 до 600 К были проведены для системы твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$, где

$0 \leq x \leq 0.95$ [77]. Наблюдается быстрое уменьшение намагниченности насыщения с увеличением x при $T = 4.2$ К до 0.40, после чего обнаруживается широкий минимум до $x = 0.60$. Составы в диапазоне $0.40 \leq x \leq 0.60$ демонстрируют необычное поведение намагниченности в зависимости от температуры с максимумами и минимумами на кривых ниже температур Кюри. Рисунок 7б демонстрирует хорошее согласие между экспериментальными данными [77] и нашими MFA-расчетами.

В отличие от смешанных систем d^5-d^3 (Fe-Cr), таких как $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ или $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$ проявление различных ДМ-взаимодействий Fe-Fe, Cr-Cr и Fe-Cr в $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ более удивительно из-за различной магнитной структуры «конечных» составов, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 и появления ненулевого ДМ-взаимодействие для октаэдров FeO_6 и CrO_6 , связанных через три общих кислорода, «запрещенного» для связи Fe-Fe и Cr-Cr. Все это делает магнитные свойства смешанных составов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ очень необычными [78].

В отличие от смешанных d^5-d^3 -систем $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ или $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$, где при довольно большом параметре d_{FeCr} появляются две точки

концентрационной компенсации, в d^5-d^8 -системах замещенных ортоферритов типа никель/фтор $RFe_{1-x}Ni_xF_yO_{3-y}$ [69] или $Mn_{1-x}Ni_xCO_3$ с парами $Mn^{2+}-Ni^{2+}$ [70] возможна только единственная точка концентрационной компенсации, независимо от величины параметра d_{MnNi} . Однако характер концентрационной зависимости слабоферритмагнитного момента $m(x)$ сильно зависит от его величины. С ростом концентрации $m(x)$ сначала растет или падает в зависимости от того, больше или меньше величина параметра d_{MnNi} некоторого «критического» значения

$$d_{MnNi}^{(0)} = \left(1 + \frac{S_{Mn}}{S_{Ni}}\right) \frac{I_{MnNi}}{2I_{MnMn}} d_{MnMn}.$$

Рисунок 7в наглядно иллюстрирует эту особенность. Следует отметить, что совсем недавно авторы [79] экспериментально обнаружили, что в соответствии с нашей теорией (см. табл. 4) знак вектора Дзялошинского в $MnCO_3$ (d^5-d^5) совпадает со знаком этого вектора в $FeVO_3$ (d^5-d^5), тогда как $NiCO_3$ (d^8-d^8) демонстрирует противоположный знак.

5.1. Особенности $4f-3d$ -взаимодействия в слабых ферритмагнетиках $RFe_{1-x}Cr_xO_3$

Несомненный интерес представляет исследование влияния слабоферритмагнитного упорядочения $3d$ -подрешетки на поведение редкоземельной подсистемы в смешанных ферритах-хромитах $RFe_{1-x}Cr_xO_3$. Характер поляризации R-ионов и ее концентрационные и температурные зависимости дают ценную информацию не только о состоянии d -подсистемы, но и о механизмах $4f-3d$ -взаимодействия, прежде всего об относительной роли ферро- и антиферромагнитных вкладов в эффективное поле на R-ионах [61, 75, 80, 81]. Особый интерес, на наш взгляд, представляет система $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ с $4f$ - и $3d$ -ионами S -типа, где может показаться, что именно ферромагнитный вклад за счет изотропного $4f-3d$ -обмена должен играть определяющую роль в поляризации подрешетки Gd. Однако детальный анализ магнитных свойств $GdFeO_3$ и $GdCrO_3$ [60, 61] совершенно неожиданно выявил существенную роль анизотропного обмена S -ионов Gd^{3+} с S -ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} и соответственно антиферромагнитного вклада в поляризацию подрешеток Gd с преобладанием антисимметричного вклада, определяемого DM-взаимодействием $4f-3d$ (см. (36) и (37)).

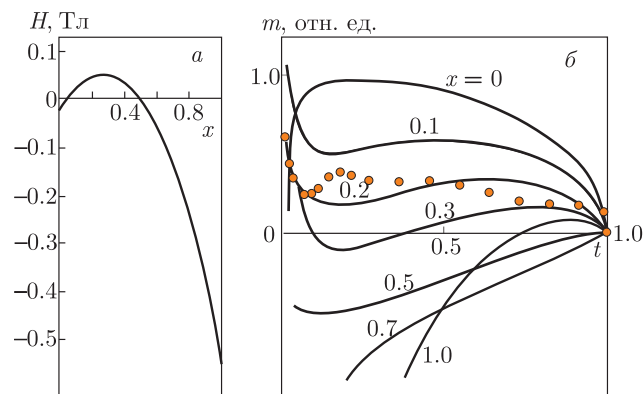


Рис. 8. а) Расчетная концентрационная зависимость среднего эффективного поля на ионах Gd^{3+} в слабом ферритмагнетике $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ при $T = 0$ К. б) Расчетная температурная зависимость спонтанной намагниченности для ряда слабых ферритмагнетиков $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ и крайних составов, $\tau = T/T_N$. Жирные кружки — экспериментальные данные для монокристаллов $GdFe_{0.83}Cr_{0.17}O_3$, $T_N = 550$ К [61]

Знание численных значений параметров изотропного и анизотропного $4f-3d$ -взаимодействия позволило нам вычислить в рамках теории молекулярного поля концентрационные и температурные зависимости среднего эффективного поля H_z , намагниченность подрешетки Gd и полную намагниченность слабого ферритмагнетика $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ во всем диапазоне концентраций x (см. рис. 8) [61]. Обменные интегралы и параметры DM-взаимодействия в d -подрешетках выбирались равными соответствующим значениям для слабого ферритмагнетика $YFe_{1-x}Cr_xO_3$.

Концентрационная зависимость $H_z(x)$ при $T = 0$ К имеет очень необычный вид с двумя точками компенсации при малых и относительно больших концентрациях ионов Cr^{3+} . Тогда как при $x \approx 0.5$ компенсация полного магнитного момента все еще наблюдается, при $x = 0.10$ изменение знака H_z приводит к гиперболическому росту $m(T)$ в области низких температур. В то же время расчет показывает, что при $x \approx 0.27$ и $\tau = T/T_N \approx 0.17$ мы приходим к точке компенсации, которая затем при увеличении x «раздваивается» со смещением одной (высокотемпературной) точки компенсации в сторону T_N , а другой (низкотемпературной) в сторону $T = 0$ К. При $x > 0.5$ точки компенсации исчезают и только для составов, непосредственно прилегающих к чистому ортохромиту гадолиния, явление компенсации снова наблюдается, причем с увеличением концентрации ионов Fe^{3+} точка компенса-

ции смещается от $T_{comp} = 110$ К в чистом $GdCrO_3$ к $T_{comp} = T_N$ при $x \approx 0.95$. В целом рассчитанные концентрационные и температурные зависимости намагниченности в $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [61]. В заключение отметим необходимость дальнейших экспериментальных исследований редкоземельных слабых ферримагнетиков, таких как $GdFe_{1-x}Cr_xO_3$, как с точки зрения изучения различных $f-d$ -взаимодействий, так и возможности поиска новых материалов с инновационными магнитными свойствами.

5.2. Необычная спиновая переориентация в слабых ферримагнетиках

Вклад конкурирующего антисимметричного обмена в магнитную анизотропию слабых ферримагнетиков имеет необычную концентрационную зависимость. Так, если в чистом ортоферрите $YFeO_3$ и ортохромите $YCrO_3$ антисимметричный обмен вносит решающий вклад в стабилизацию магнитной конфигурации Γ_4 , то в слабом ферримагнетике $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ он может вызвать спин-переориентационный переход $\Gamma_4-\Gamma_2$, характерный для некоторых ортоферритов $RFeO_3$ с магнитными редкоземельными ионами ($R = Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$). На рис. 9 показана концентрационная зависимость вклада DM-взаимодействия в первую константу анизотропии для $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ в ac -плоскости при различных значениях параметра δ , рассчитанного в рамках простого приближения среднего поля [74, 75] в пределе низких температур. Характерной особенностью этой зависимости является появление нескольких экстремумов с резким уменьшением вклада в области промежуточных концентраций вблизи $x \sim 0.6-0.7$. Кроме того, как и намагниченность, этот вклад в анизотропию имеет специфическую температурную зависимость [74, 75]. В целом оба эффекта могут приводить к появлению спонтанных спин-переориентационных переходов в слабых ферримагнетиках типа $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ с немагнитным «R»-ионом. Действительно, в полном соответствии с теорией такие переходы наблюдались экспериментально, например, спин-переориентационный переход $\Gamma_4-\Gamma_2$ в $YFe_{0.85}Cr_{0.15}O_3$ [74, 75] (см. рис. 9).

Более удивительная ситуация наблюдалась в слабом ферримагнетике $DyFe_{1-x}Cr_xO_3$ при относительно низкой концентрации ионов Cr. Ионы Dy^{3+} в $DyFeO_3$ стабилизируют конфигурацию $\Gamma_1(G_y)$, так что при $T = 40$ К наблюдается скачкообраз-

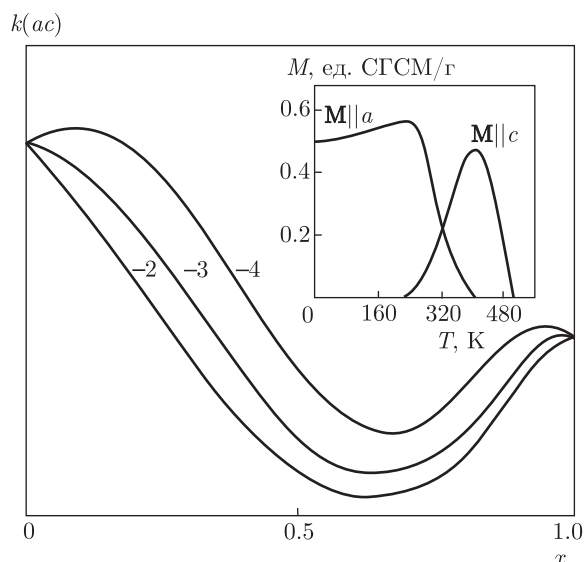


Рис. 9. Концентрационная зависимость вклада DM-взаимодействия в первую константу анизотропии в ac -плоскости при различных значениях параметра δ . На вставке: температурная зависимость намагниченности в слабом ферримагнетике $YFe_{0.85}Cr_{0.15}O_3$ [75], демонстрирующая спин-переориентационный переход $\Gamma_4-\Gamma_2$ в температурном интервале 240–400 К

ный переход Морина $\Gamma_4-\Gamma_1$. Во всех монокристаллах слабых ферримагнетиков $DyFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0.07, 0.10, 0.13, 0.15, 0.36, 0.40$) синтезированных и исследованных в лаборатории Кадомцевой (Московский университет) [74, 75], обнаружен спин-переориентационный переход Морина $\Gamma_4-\Gamma_1$ в низкотемпературную фазу Γ_1 , за исключением состава с $x = 0.36$, где высокотемпературной фазой неожиданно оказалась фаза Γ_2 . Удивительно, но в составах $x = 0.1$ и $x = 0.13$ переход Морина происходил сложным образом по схеме $\Gamma_4-\Gamma_{421}-\Gamma_{21}-\Gamma_1$ ($x = 0.1$) или $\Gamma_4-\Gamma_{421}-\Gamma_1$ ($x = 0.13$) и сопровождался отклонением антиферромагнитного вектора \mathbf{G} в пространство с появлением в узком диапазоне температур проекции магнитного момента на ось b . Никогда ранее такое необычное состояние смешанной конфигурации $\Gamma_{421}(G_x G_y G_z)$ с пространственной ориентацией вектора антиферромагнетизма и появлением «запрещенной» в чистых ортоферритах и ортохромитах b -компоненты магнитного момента ($M_b \propto G_x G_y G_z$) не наблюдалось.

5.3. Недавнее возобновление интереса к слабым ферримагнетикам

Системы с конкурирующим антисимметричным обменом интенсивно исследовались до конца 80-х годов в основном в лаборатории Кадомцевой в Мос-

ковском университете. Возобновление интереса к системам с точкой компенсации в последнее время было вызвано перспективами их применения в магнитной памяти (см., например, работы [71, 82] и ссылки в них). Например, слабый ферримагнетик $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ демонстрирует перемагничивание при малых приложенных полях. Ниже температуры компенсации (T_{comp}) настраиваемое биполярное переключение намагниченности демонстрируется путем изменения величины поля при сохранении его направления. Соединение также демонстрирует как нормальный, так и обратный магнитокалорический эффект соответственно выше и ниже $T = 260$ К. Эти явления, сосуществующие в единой магнитной системе, можно настраивать предсказуемым образом и они могут иметь потенциальное применение в электромагнитных устройствах [82]. Слабые ферримагнетики могут проявлять эффект перестраиваемого обменного смещения (exchange bias, EB) [83].

Недавно EB-эффект с изменением знака был обнаружен в феррите-хромите $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [84], который является слабым ферримагнетиком ниже $T_N = 265$ К, демонстрируя антипараллельную ориентацию средних слабоферромагнитных моментов подрешеток Fe и Cr из-за противоположного знака вектора Дзялошинского Fe–Cr по сравнению со знаком для связей Fe–Fe и Cr–Cr [56]. Слабоферромагнитные моменты Fe- и Cr-подрешеток в этом соединении компенсируют друг друга при температуре $T_{\text{comp}} = 230$ К, что приводит к инверсии суммарного магнитного момента и наблюдаемой отрицательной намагниченности при умеренной величине приложенного поля ниже T_{comp} . Разнообразие таких необычных свойств, как высокая температура компенсации, регулируемый положительный/отрицательный EB-эффект ниже/выше T_{comp} и переключение направления намагничивания на противоположное с помощью магнитного поля без изменения его полярности, делает слабый ферримагнетик $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ перспективным кандидатом для применения в магнитной памяти.

Сочетание эффекта перемагничивания с магнитоэлектроникой представляет огромный технологический потенциал для приложений в различных устройствах, например, термически поддерживаемых магнитных запоминающих устройствах с произвольным доступом, термомагнитных переключателях и других многофункциональных устройствах с предварительно выбранным и удобным способом настройки.

В настоящее время большое количество магнитных материалов можно рассматривать как сис-

темы с конкурирующим антисимметричным обменом [85], включая новый класс смешанных гелимагнитных сплавов со структурой B20, таких как $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$, где винтовая природа основной ферромагнитной спиновой структуры определяется конкуренцией DM-взаимодействий Mn–Mn, Fe–Fe, и Mn–Fe. Интересно, что магнитная киральность в смешанном соединении меняет знак при $x_{\text{cr}} \approx 0.75$, вероятно, из-за разного знака векторов Дзялошинского для пар Mn–Mn и Fe–Fe [86].

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ВЕКТОРА ДЗЯЛОШИНСКОГО

Определение знака вектора Дзялошинского и взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} в слабых ферромагнетиках имеет фундаментальное значение как с точки зрения микроскопической теории DM-взаимодействия или антисимметричного обмена, так и с практической точки зрения для надежной идентификации параметров различных анизотропных взаимодействий в этих материалах. В частности, для редкоземельных ортоферритов RFeO_3 это касается параметров $4f$ – $3d$ -взаимодействия [60], параметров наведенных и косвенных сверхтонких взаимодействий [87], величины эффективного магнитного поля для μ -мезонов [62]. Знак вектора Дзялошинского определяет направленность спиновой спирали в кристаллах с нецентросимметричной структурой B20.

Как измерить знак взаимодействия вектора Дзялошинского в слабых ферромагнетиках? Согласно работе [19], ответ на этот вопрос может быть дан, если экспериментально определить направление вращения вектора антиферромагнетизма \mathbf{l} вокруг магнитного поля \mathbf{H} в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{d} \parallel$ легкой оси. Однако, как было указано позже (см. работу [88]), предлагаемый авторами мессбауэровский эксперимент с гематитом не дал однозначного результата.

Согласно работе [89] необходимо, прежде всего, приложить достаточно сильное магнитное поле, чтобы получить однодоменное состояние, в котором DM-взаимодействие жестко «пиннует» антиферромагнитное упорядочение в кристаллической решетке. Далее следует использовать методы дифракции на монокристаллах, чувствительные как к кислородным координатам, так и к фазе антиферромагнитного упорядочения. Другими словами, следует наблюдать те брэгговские отражения hkl , для которых интерференция между магнитным рассеянием на магнитных атомах и немагнитным рассеянием на

атомах кислорода является значительной. Есть три подходящих метода: нейтронная дифракция, мессбауэровская γ -дифракция и резонансное рассеяние рентгеновских лучей. Так, знак вектора Дзялошинского в слабом ферромагнетике FeVO_3 был выведен из наблюдаемой интерференции между резонансным и магнитным рентгеновским рассеянием [89].

Авторы работы [88] утверждали, что характер индуцированного поля перехода из антиферромагнитной фазы в скошенную во фториде кобальта CoF_2 обусловлен «знаком» взаимодействия Дзялошинского, и это дает возможность экспериментально определить знак вектора Дзялошинского. Однако на самом деле они рассматривали симметричное взаимодействие Дзялошинского — магнитную анизотропию

$$V_{sym} = -D(m_x l_y + m_y l_x),$$

а не антисимметричное ДМ-взаимодействие.

На наш взгляд, наиболее надежным экспериментальным методом определения взаимной ориентации векторов ферромагнетизма \mathbf{F} и антиферромагнетизма \mathbf{G} , а следовательно, и знака вектора Дзялошинского, является изучение величины и знака эффективного магнитного поля на лигандах, а также на μ -мезонах в слабых ферромагнетиках.

6.1. Положительные мюоны в ортоферритах как инструмент исследования знака вектора Дзялошинского

В экспериментах по вращению спина мюонов (μSR) спин-поляризованные положительные (анти)мюоны используются для исследования распределения микроскопического поля в межузельных позициях, являющихся центрами локализации μ^+ внутри исследуемого образца. Чрезвычайная чувствительность мюонов к малым магнитным полям, а также отсутствие квадрупольной связи делают этот метод очень перспективным в зондировании магнитного порядка, в частности, и как важную альтернативу рассеянию нейтронов. Этот метод, у которого много общего с ядерным магнитным резонансом, имеет преимущество в применимости практически к любому материалу, но имеет недостаток — междоузлия, где локализуется мюон и характер взаимодействия мюона с матрицей обычно неизвестны [90]. Идентификация места локализации мюона — ключевой исходный ингредиент в нечастых случаях, когда доминирующий вклад во внутреннее магнитное поле вносит дальнедействующее дипольное взаимодействие, которое требует только знания места ло-

кализации, для того чтобы быть вычисленным классическим суммированием по дипольным моментам основной решетки. Таким образом, сравнение прогнозируемых и измеренных локальных полей и может подтвердить идентификацию места локализации мюона, и, в свою очередь, эта оценка дает, например, величину магнитных моментов. Однако существуют дополнительные локальные вклады в поле на мюоне и во многих случаях ими нельзя пренебречь [91].

Магнитодипольное поле может быть аппроксимировано с хорошей точностью в предположении классических моментов \mathbf{M} с центром в атомных позициях магнитных атомов:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_\mu) = \sum_j \left(\frac{3\mathbf{r}_{\mu j}(\mathbf{M}_j \cdot \mathbf{r}_{\mu j})}{r_{\mu j}^5} - \frac{\mathbf{M}_j}{r_{\mu j}^3} \right), \quad (52)$$

где \mathbf{r}_μ — позиция мюона, \mathbf{M}_j — магнитный момент j -го иона, $r_{\mu j}$ — расстояние между j -м ионом и мюоном. Вклад сверхтонкого контактного поля Ферми, наведенного или косвенного, может быть представлено в следующем виде:

$$H(\mathbf{r}_\mu) = \frac{8\pi}{3} \mu_B \rho_s(\mathbf{r}_\mu), \quad (53)$$

где ρ_s — спиновая плотность в позиции мюона [91].

Первое детальное исследование мюонов в ортоферритах RFeO_3 ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$) было выполнено авторами работы [62]. По их представлениям сверхтонкое поле на мюонном узле в ортоферритах можно объяснить с учетом только дипольных полей. Сравнивая измеренные внутренние магнитные поля с рассчитанными дипольными полями ионов Fe^{3+} , авторы нашли положение стабильного узла мюона, кроме того, установили, что в конфигурации Γ_4 знак G_x должен быть положительным при $F_z > 0$ в соответствии с нашими предыдущими теоретическими предсказаниями [10], поскольку только это предположение приводит к разумному положению позиции мюона. Однако эти результаты подверглись резкой критике в работе [92], авторы которой утверждали, что интерпретация [62] содержит серьезные недоработки: важные детали не разработаны правильно и их анализ не завершен настолько, чтобы подтвердить некоторые из их выводов. В первую очередь это касается вклада косвенного сверхтонкого поля, который нельзя не учитывать. Кроме того, они обратили внимание на необходимость строгого учета соглашения о знаках, маркировки ионов Fe^{3+} и представления спиновых конфигураций, которое неоднозначно в литературе. Все

это ставит под сомнение использование теоретических соотношений, в частности, касающихся взаимной ориентации векторов ферро- и антиферромагнетика, т. е., по сути, знака вектора Дзялошинского.

6.2. ЯМР ядер лигандов в слабых ферромагнетиках и первое надежное определение знака вектора Дзялошинского

Как было показано в нашей статье [20], надежная локальная информация о знаке вектора Дзялошинского, а точнее, параметра Дзялошинского d_{12} , может быть извлечена из данных ЯМР ядер лигандов в слабых ферромагнетиках. Подробно процедура описана для данных ЯМР ^{19}F в слабом ферромагнетике FeF_3 [20].

Ионы F^- в элементарной ячейке FeF_3 занимают шесть позиций [93]. В тригональном базисе это $\pm(x, 1/2-x, 1/4)$, $\pm(1/2-x, 1/4, x)$, $\pm(1/4, x, 1/2-x)$, что соответствует

- i) $\pm(3p(x-1/4), \sqrt{3}p(1/4-x), c/4)$,
- ii) $\pm(3p(1/4-x), \sqrt{3}p(1/4-x), c/4)$,
- iii) $\pm(0, 2\sqrt{3}p(x-1/4), c/4)$

в ортогональном базисе с $O_z \parallel C_3$ и $O_x \parallel C_2$. Каждый ион F^- окружен двумя ионами Fe^{3+} из различных магнитных подрешеток. Здесь мы используем базисные векторы ферромагнетизма \mathbf{F} и антиферромагнетизма \mathbf{G} :

$$2\mathbf{S}\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2, \quad 2\mathbf{S}\mathbf{G} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2, \quad \mathbf{F}^2 + \mathbf{G}^2 = 1, \quad (54)$$

где Fe_1^{3+} и Fe_2^{3+} занимают соответственно позиции $(1/2, 1/2, 1/2)$ и $(0, 0, 0)$; FeF_3 — легкоплоскостной слабый ферромагнетик с векторами \mathbf{F} и \mathbf{G} , лежащими в плоскости (111) с $\mathbf{F} \perp \mathbf{G}$. Два варианта взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} в базисной плоскости, условно названные соответственно «левой» и «правой», показаны на рис. 10. Энергия ДМ-взаимодействия для связи $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^--\text{Fe}^{3+}$ может быть представлена как

$$\begin{aligned} E_{DM} &= -2S^2 d_z(12)(F_x G_y - F_y G_x) = \\ &= -\frac{4\sqrt{3}}{l^2} p^2 \left(x + \frac{1}{4}\right) d(\theta) = \\ &= +0.78S^2 d(\theta)(F_x G_y - F_y G_x). \end{aligned} \quad (55)$$

Другими словами, «левая» и «правая» ориентации базисных векторов реализуются соответственно при $d(\theta) < 0$ и $d(\theta) > 0$.

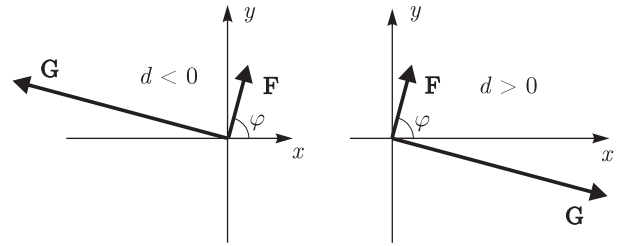


Рис. 10. Два варианта взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} в базисной плоскости FeF_3

Абсолютная величина ферромагнитного вектора численно равна явному углу скоса магнитных подрешеток, который можно найти, используя известные значения поля Дзялошинского: $H_D = 48.8$ кЭ и обменного поля: $H_E = 4.4 \cdot 10^3$ кЭ [16],

$$F = H_D / 2H_E \simeq 5.5 \cdot 10^{-3}. \quad (56)$$

Если мы знаем величину поля Дзялошинского, мы можем рассчитать параметр $d(\theta)$ следующим образом:

$$H_D = \frac{6S}{g\mu_B} |d_z(12)| = \frac{6S}{g\mu_B} 0.39 |d(\theta)| = 48.8 \text{ кЭ}, \quad (57)$$

что дает $|d(\theta)| \simeq 1.1$ К, примерно в три раза меньше, чем в YFeO_3 .

Локальное поле на ядре немагнитного аниона F^- в слабом ферромагнетике FeF_3 , наведенное соседним магнитным ионом Fe^{3+} S-типа, можно представить в виде [94]

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{\gamma_n} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{A}} \mathbf{S} \quad (58)$$

(γ_n — гиромагнитное отношение, $\gamma_n = 4.011$ МГц/кЭ, \mathbf{S} — спин магнитного иона), где тензор наведенных сверхтонких взаимодействий (НФИ) $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{A}}$ включает два слагаемых: изотропный контактный вклад $A_{ij} = A_s \delta_{ij}$,

$$A_s = \frac{f_s}{2S} A_s^{(0)}, \quad A_s^{(0)} = \frac{16}{3} \pi \mu_B \gamma_n |\varphi_{2s}(0)|^2, \quad (59)$$

и анизотропный вклад

$$A_{ij} = A_p (3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (60)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор в направлении связи ядро — магнитный ион, а параметр A_p включает дипольный и ковалентный вклады

$$A_p = A_p^{cov} + A_d, \quad (61)$$

$$\begin{aligned}
 A_p^{cov} &= \frac{f_\sigma - f_\pi}{2S} A_p^{(0)}, \\
 A_p^{(0)} &= \frac{4}{5} \mu_B \gamma_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p}, \\
 A_d &= \frac{g_s \mu_B \gamma_n}{R^3}.
 \end{aligned} \tag{62}$$

Здесь $f_{s,\pi,\sigma}$ — параметры переноса спиновой плотности: магнитный ион — лиганд по соответствующей s -, σ -, π -связи [95]; $|\varphi_{2s}(0)|^2$ — плотность вероятности обнаружения $2s$ -электрона на ядре; $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$ — радиальное среднее.

Наведенные сверхтонкие взаимодействия для ядер ^{19}F во флюоридах исследовались с помощью различных методов — ЯМР, ЭПР и ДЭЯР [94]. Для ядер ^{19}F найдены большие величины как $A_s^{(0)}$, так и $A_p^{(0)}$; $A_s^{(0)} = 4.54 \cdot 10^4$, $A_p^{(0)} = 1.28 \cdot 10^3$ МГц [94], что вместе с 100-процентным природным содержанием, спином ядра $I = 1/2$ и большим гиромангнитным отношением делает изучение наведенных сверхтонких взаимодействий особенно простым и доступным.

Вклад изотропного и анизотропного наведенного сверхтонкого взаимодействия в локальное поле на ядре ^{19}F можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}(iso) &= -\frac{2S}{\gamma_n} A_s \mathbf{F} = a_F \mathbf{F}, \\
 \mathbf{H}(an) &= \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{a}} \mathbf{G}, \quad \hat{a} = -\frac{2S}{\gamma_n} (\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{A}}(1) - \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{A}}(2)).
 \end{aligned} \tag{63}$$

Параметры A_s и A_p , необходимые для расчета величин a_F и тензора анизотропии $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{a}}$, т.е. для расчета «ферро-» и «антиферро-» вкладов в H , можно найти в литературных данных для пары ^{19}F – Fe^{3+} . Например, в $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{3+}$ ($R_{\text{MgF}} = 1.987 \text{ \AA}$) [96] $A_s = +72$, $A_p = +18$ МГц, в K_2NaFeF_6 ($R_{\text{FeF}} = 1.91 \text{ \AA}$), в $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Fe}^{3+}$ $A_s = +70.17$, $A_p = +20.34$ МГц [97]. Таким образом, мы ожидаем для FeF_3 $|a_F| \sim 350\text{--}360$ МГц ($a_F < 0$) и $H(iso) \simeq 2$ МГц ($\simeq 0.5$ кЭ).

В отсутствие внешнего магнитного поля частоты ЯМР для ^{19}F в позициях 1, 2, 3 могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \nu^2 &= \gamma_n^2 [(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{a}} \mathbf{G})^2 + (a_f \mathbf{F})^2 + 2a_F \mathbf{F} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{a}} \mathbf{G}] = \\
 &= \gamma_n^2 (a_{xy}^2 + a_F^2 F^2 \pm 2a_F a_{xy} F) + \\
 &+ \gamma_n^2 (a_{yz}^2 \mp 4a_F a_{xy} F) \begin{cases} \cos^2 \varphi \\ \cos^2(\varphi + 60^\circ) \\ \cos^2(\varphi - 60^\circ) \end{cases}, \tag{64}
 \end{aligned}$$

где компоненты a_{xy} , a_{yz} взяты для ядер ^{19}F в позиции 1; φ — азимутальный угол ферромагнитного вектора \mathbf{F} в базисной плоскости. Формула (64) дает прямую связь между частотами ЯМР ^{19}F и параметрами кристаллической (p, c, x, l) и магнитной

(F, φ, \pm) структур. Особо следует отметить специфическую зависимость частот ЯМР ^{19}F от взаимной ориентации векторов ферро- и антиферромагнетизма, или знака вектора Дзялошинского: верхние знаки в (64) соответствуют «правой ориентации» ($d(\theta) > 0$), а нижние знаки — «левой ориентации» ($d(\theta) < 0$), как показано на рис. 10.

Для минимального и максимального значений частот ЯМР ^{19}F имеем

$$\begin{aligned}
 \nu_{min}^\pm &= \gamma_n [a_{xy}^2 + a_F^2 \pm 2a_F a_{xy} F]^{1/2}, \\
 \nu_{max}^\pm &= \gamma_n [a_{xy}^2 + a_{yz}^2 + a_F^2 F^2 \mp 2a_F a_{xy} F]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{65}$$

Учитывая малость вклада изотропного сверхтонкого взаимодействия, знаки a_F и A_{xy} , мы приходим к оценке

$$\nu_{min}^\pm \simeq \gamma_n (|a_{xy}| \mp |a_F F|) = 2.92 A_p \mp |a_F F|,$$

$$\begin{aligned}
 \nu_{max}^\pm &\simeq \\
 &\simeq \gamma_n \left([a_{xy}^2 + a_{yz}^2]^{1/2} \pm \frac{|a_{xy}|}{[a_{xy}^2 + a_{yz}^2]^{1/2}} |a_F F| \right) = \\
 &= 3.65 A_p \pm 0.8 |a_F F|.
 \end{aligned} \tag{66}$$

Таким образом,

$$(\nu_{max} - \nu_{min})^\pm = 0.68 A_p \pm 1.8 |a_F F|. \tag{67}$$

Используя значения A_s и A_p , типичные для связей ^{19}F – Fe^{3+} [96, 97], получим (в МГц)

$$\begin{aligned}
 \nu_{min}^+ &= 57.6, \quad \nu_{max}^+ = 75.7, \\
 (\nu_{max} - \nu_{min})^+ &= 18.1
 \end{aligned} \tag{68}$$

при «правой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 10) и

$$\begin{aligned}
 \nu_{min}^- &= 61.4, \quad \nu_{max}^- = 72.7, \\
 (\nu_{max} - \nu_{min})^- &= 11.3
 \end{aligned} \tag{69}$$

при «левой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 10).

Спектр ЯМР ^{19}F в нулевом поле для монокристаллических образцов FeF_3 , который мы смоделировали в предположении пренебрежимо малой плоскостной анизотропии [98], показан на рис. 11 для двух различных взаимных ориентаций векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} . Для сравнения приведены экспериментальные спектры ЯМР поликристаллических образцов FeF_3 [99, 100], которые характеризуются одинаковыми граничными частотами, несмотря на довольно различную форму. Очевидно, что теоретически смоделированный спектр ЯМР хорошо согласуется с экспериментальным только для «правой» взаимной

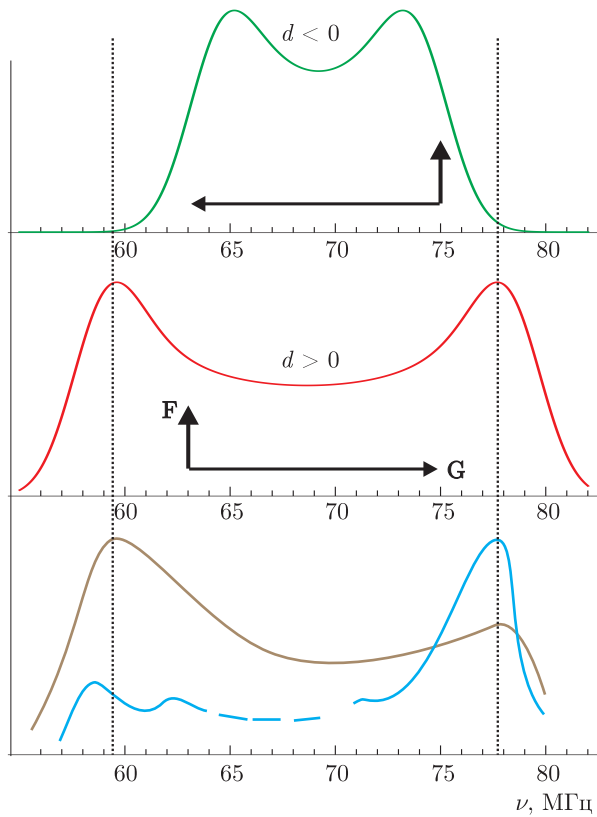


Рис. 11. Смоделированные (верхние панели) и экспериментальные (нижняя панель) спектры ЯМР ядер ^{19}F в нулевом поле для FeF_3

ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} или $d(\text{FeFe}) > 0$, в полном соответствии с нашими теоретическими предсказаниями знаков (см. табл. 4).

Тот же результат, $d(\text{FeFe}) > 0$, следует из данных измерений амплитуд магнитного рассеяния рентгеновских лучей в слабом ферромагнетике FeVO_3 [89].

6.3. Знак вектора Дзялошинского в FeVO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Используя структурные данные для FeVO_3 [101], мы можем рассчитать z -компоненту вектора Дзялошинского для пар $\text{Fe}_1\text{-O-Fe}_2$ с $\text{Fe}_{1,2}$ в позициях $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(0, 0, 0)$ следующим образом:

$$d_z(12) = d_{12}(\theta) [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_z = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - x_h \right) \frac{ab}{l^2} d_{12}(\theta) \approx +0.61 d_{12}(\theta), \quad (70)$$

где $a = 4.626 \text{ \AA}$, $b = 8.012 \text{ \AA}$ — параметры ортогональной элементарной ячейки, $x_h = 0.2981$ — кислородный параметр, $l = 2.028 \text{ \AA}$ — средняя длина связи Fe-O [101].

Аналогично FeF_3 энергия ДМ-взаимодействия для связи $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ может быть записана как

$$E_{DM} = d_z(12) [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]_z = -2S^2 d_z(12) (F_x G_y - F_y G_x) = +2 \cdot 0.61 \cdot S^2 d_{12}(\theta) (F_x G_y - F_y G_x). \quad (71)$$

Другими словами, «левая» и «правая» ориентации базисных векторов реализуются соответственно при $d(\theta) < 0$ и $d(\theta) > 0$.

Абсолютная величина ферромагнитного вектора численно равна явному углу скоса подрешеток, который можно найти, используя известные значения поля Дзялошинского: $H_D \approx 100 \text{ кЭ}$ и обменного поля: $H_E \approx 3.0 \cdot 10^3 \text{ кЭ}$ [18, 101],

$$F = H_D / 2H_E \simeq 1.7 \cdot 10^{-2}. \quad (72)$$

Если мы знаем поле Дзялошинского, мы можем рассчитать параметр $d_{12}(\theta)$

$$H_D = \frac{6S}{g\mu_B} |d_z(12)| = \frac{6S}{g\mu_B} 0.61 |d(\theta)| = 100 \text{ кЭ}, \quad (73)$$

что дает $|d(\theta)| \approx 1.5 \text{ К}$, величину в два раза меньшую чем в YFeO_3 . Это различие легко объясняется, если учесть различие углов сверхобменной связи в FeVO_3 ($\theta \approx 125^\circ$) и YFeO_3 ($\theta \approx 145^\circ$), т.е. $\cos \theta(\text{FeVO}_3) / \cos \theta(\text{YFeO}_3) \approx 0.7$, что делает эффект компенсации p - d - и s - d -вкладов в коэффициент X (см. табл. 3) более существенным, чем в ортоферрите. Интересно, что структурный множитель $[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_z$ в FeVO_3 в 1.6 раза больше средней величины множителя $[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_y$ в YFeO_3 .

Знак вектора Дзялошинского в FeVO_3 был недавно экспериментально установлен благодаря использованию новой методики, основанной на интерференции магнитного рассеяния рентгеновских лучей с запрещенным квадрупольным резонансным рассеянием [89]. Авторы обнаружили, что магнитное «закручивание» следует за «скручиванием» промежуточных атомов кислорода в плоскостях между плоскостями железа, т.е. ДМ-взаимодействие вызывает небольшое левое закручивание противоположных спинов атомов в точках $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$. Это означает, что в наших обозначениях вектор Дзялошинского для пары $\text{Fe}_1\text{-O-Fe}_2$ направлен по c -оси, $d_z(12) > 0$, т.е. $d_{12}(\theta) > 0$ в полном соответствии с теоретическими предсказаниями (см. табл. 4).

7. ОБМЕННО-РЕЛЯТИВИСТСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ: НЕТРАДИЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРАДИЦИОННОЙ ДВУХИОННОЙ ОБМЕННОЙ АНИЗОТРОПИИ

Так называемая квазидипольная двухионная обменная анизотропия (анизотропный обмен)

$$V_{an} = \sum_{m,n,\alpha,\beta} K_{\alpha\beta}(mn) S_{m\alpha} S_{n\beta} \quad (74)$$

с бесшпуровым симметричным тензором $K_{\alpha\beta}(mn)$ параметров анизотропии был введен Ван Флеком еще в 1937 г. [102]. Для $S_1 = S_2 = 1/2$ эта анизотропия детально рассматривалась в работах [5] и [103]. С тех пор простой гамильтониан (74) использовался без особых оснований для любых $3d$ -ионов и любых спинов $S \geq 1/2$. Простая квадратичная температурная зависимость эффективной константы анизотропии $K_{TIA}(T) \sim B_S^2(T) \sim m^2(T)$ рассматривалась как свидетельство магнитодипольного или обменно-анизотропного происхождения анизотропии (см., например, ссылки [104, 105]). Однако детальный анализ многоэлектронной обменно-релятивистской анизотропии, являющейся результатом учета эффектов третьего порядка теории возмущений [106, 107]

$$V_{an}(1, 2) \sim \frac{V_{so}(1)V_{ex}(12)V_{so}(2)}{\Delta E^2} + \frac{V_{so}(1)V_{so}(2)V_{ex}(12)}{\Delta E^2} + \frac{V_{so}(1)V_{ex}(12)V_{so}(1)}{\Delta E^2} + \frac{V_{so}(1)V_{so}(1)V_{ex}(12)}{\Delta E^2}, \quad (75)$$

(плюс члены с $1 \leftrightarrow 2$) выявил ряд новых особенностей двухионной анизотропии, не учтенных в традиционных подходах. Прежде всего, это касается тензорной формы анизотропного спинового гамильтониана. Простая квазидипольная форма (74) оправдана только для ионов с $S_m = S_n = 1/2$ и орбитально-невырожденным основным состоянием, тогда как для произвольных спинов тензорная форма усложняется. Так, для ионов S -типа, т.е. ионов с орбитально-невырожденным основным состоянием A_{1g}, A_{2g} в кубическом кристаллическом поле ($\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \dots$) получаем эффективный спиновый гамильтониан следующего вида [107]:

$$E_{an} = \sum_{k_1 k_2} \rho_{k_1} \rho_{k_2} \times \left(K_{12}^2(k_1, k_2) \cdot \left[C^{k_1}(\hat{S}_1) \times C^{k_2}(\hat{S}_2) \right]^2 \right), \quad (76)$$

где фигурирует тензорное произведение сферических тензорных гармоник, $\rho_k(T)$ — температурные факторы [108]

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 1, \quad \rho_1 = B_S(T) = \frac{\langle S_z \rangle}{S}, \\ \rho_2 &= \frac{\langle 3S_z^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S-1)}, \\ \rho_3 &= -\frac{\langle [3S(S+1) - 1] S_z + S S_z^3 \rangle}{S(S-1)(2S-1)} \end{aligned} \quad (77)$$

($\rho_k(T=0) = 1$).

Наряду с квазидипольным членом ($k_1 = k_2 = 1$) в V_{an} появляется ряд недипольных членов с $k_1 k_2 = 20(02), 22$ и $k_1 k_2 = 13(31)$, причем $k_{1,2}$ подчиняются правилу треугольника: $k_{1,2} \leq 2S_{m,n}$. Интересно отметить, что наряду с традиционным спин-зависимым обменом, чисто орбитальный бесспиновый обмен также дает вклад в квазидипольную обменную анизотропию [107].

В приближении среднего поля температурная зависимость эффективных констант обменно-релятивистской анизотропии второго порядка для магнетиков с эквивалентными спинами может быть представлена следующим образом [107]:

$$K(T) = K(0)\rho_1^2 + K_{20}(\rho_2 - \rho_1^2) + K_{22}(\rho_2^2 - \rho_1^2) + K_{13}(\rho_1\rho_3 - \rho_1^2), \quad (78)$$

где температурные факторы ($\rho_2 - \rho_1^2$), ($\rho_2^2 - \rho_1^2$) и ($\rho_1\rho_3 - \rho_1^2$) обращаются в нуль как при $T = 0$ К, так и $T = T_N(T_c)$. Константа K_{11} для традиционной квазидипольной анизотропии определяется как $K_{11} = K(0) - K_{20} - K_{22} - K_{13}$. Отметим, что добавление обычной магнитодипольной и одноионной анизотропии приводит всего лишь к перенормировке констант $K(0)$ и K_{20} , так что выражение (78) представляется универсальной четырехпараметрической формулой для температурной зависимости констант анизотропии второго порядка. Как видно на рис. 12, эта формула позволяет хорошо описать нетривиальную температурную зависимость эффективных констант анизотропии в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Позднее, этот подход был использован для описания температурной зависимости констант анизотропии в YFeO_3 [110].

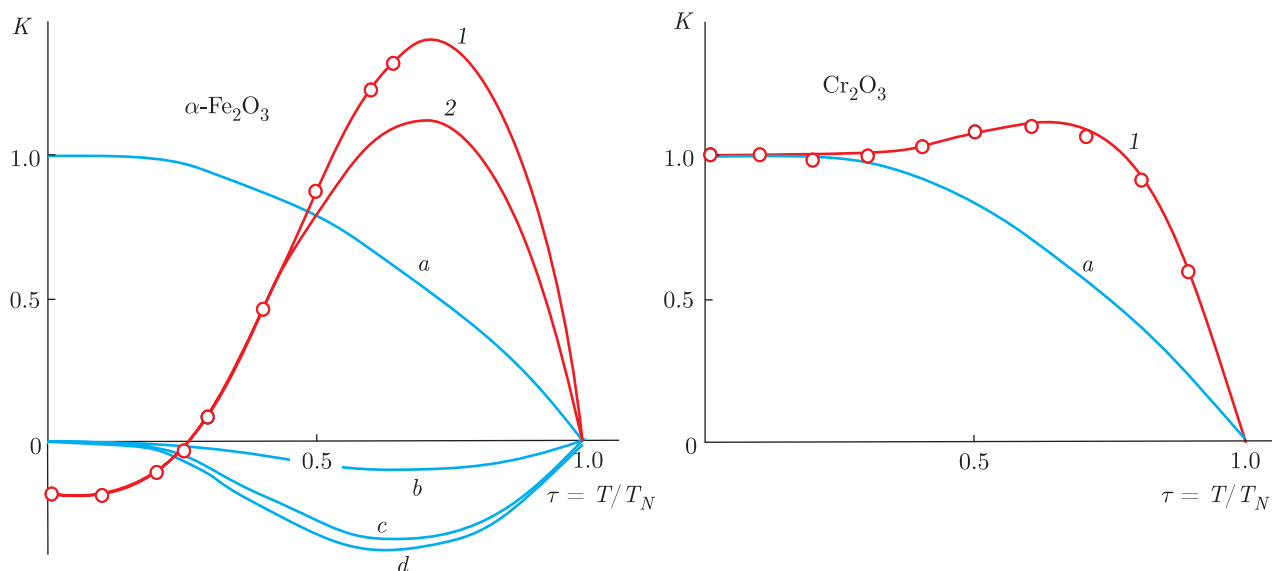


Рис. 12. Температурная зависимость констант эффективной анизотропии в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Кружки — экспериментальные данные работ [109] и [104] соответственно для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Кривые 1 представляют результаты подгонки с помощью формулы (78), кривая 2 для гематита показывает результат подгонки с учетом вкладов обычной одноионной и квазидипольной анизотропии. Кривые a , b , c , и d демонстрируют температурную зависимость квазидипольного (a) и «недипольных» множителей $(\rho_2 - \rho_1^2)$, $(\rho_2^2 - \rho_1^2)$ и $(\rho_1\rho_3 - \rho_1^2)$ соответственно

8. АНТИСИММЕТРИЧНОЕ КОСВЕННОЕ СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ — ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ АНАЛОГ ДМ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Детальный анализ данных ЯМР ^{57}Fe в ортоферритах [22] позволил обнаружить антисимметричное косвенное сверхтонкое взаимодействие (antisymmetric supertransferred hyperfine interaction, ASTHF)

$$\hat{H}_{ASTHF} = \sum_{m>n} (\mathbf{a}_{mn} \cdot [\mathbf{I}_m \times \mathbf{S}_n]) \quad (79)$$

как электронно-ядерный аналог антисимметричного ДМ-взаимодействия и найти его вклад в локальное поле на ядрах ^{57}Fe : $H_{ASTHF} \approx 0.26$ Тл, малый в сравнении с соответствующим изотропным вкладом 5.8 Тл [87]. Здесь \mathbf{I} — спин ядра, \mathbf{a}_{mn} — электронно-ядерный аналог вектора Дзялошинского.

Впервые такое электронно-ядерное взаимодействие рассматривалось Ожоговым [111], микроскопическая теория рассматривалась Москвиным [87], показавшим, что экспериментально известная полевая зависимость спектров ЯМР ядер ^{57}Fe в ортоферритах [22] позволяет обнаружить и оценить ASTHF-взаимодействие.

Действительно, с учетом четырехподрешеточной магнитной структуры ортоферрита RFeO_3 с немаг-

нитными R-ионами (La, Y, Lu) локальное поле на ядрах $^{57}\text{Fe}_i$ в одной из 4b-позиций можно записать следующим образом:

$$\mathbf{H}_{loc}(i) = a_G(i)\mathbf{G} + a_F(i)\mathbf{F} + a_C(i)\mathbf{C} + a_A(i)\mathbf{A} + \overleftrightarrow{\mathbf{a}}(i)\mathbf{G}, \quad (80)$$

где \mathbf{G} , \mathbf{F} , \mathbf{C} , \mathbf{A} — базисные векторы магнитной структуры, нормированные следующим образом: $\mathbf{G}^2 + \mathbf{F}^2 + \mathbf{C}^2 + \mathbf{A}^2 = 1$. Здесь, первые четыре члена представляют вклад доминирующего изотропного локального и изотропных косвенных сверхтонких взаимодействий, тогда как последний член представляет вклад анизотропных сверхтонких взаимодействий. Здесь и ниже мы учитываем, что $F, C, A \approx 10^{-2}G$, и предполагаем, что анизотропный вклад не превышает величин порядка 1% от основного изотропного вклада $H_0 = a_G G$.

Зависимость частоты ЯМР ^{57}Fe от внешнего поля в магнитной конфигурации $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$ выглядит как

$$\nu_{\Gamma_4}(\mathbf{h} \parallel \mathbf{c}) = 1 - a_{xx} + (a_{zx}G_x + a_F F_z)h + h^2/2, \quad (81)$$

где все величины a_{zx} , a_F , a_{xx} , h заданы в единицах H_0 (в YFeO_3 при $T = 4.2$ К $H_0 = 551$ кЭ [22]), тогда как ν — в единицах $\nu_0 = \gamma H_0/2\pi$ ($\gamma/2\pi = 0.138$ МГц/кЭ). Полевая производная $(\partial\nu/\partial h)_{h=0}$

$$[\partial\nu_{\Gamma_4}(\mathbf{h} \parallel \mathbf{c})/\partial h]_{h=0} = a_F F_z + a_{zx} G_x, \quad (82)$$

представляет собой сумму ферромагнитного ($a_F F_z$) и антиферромагнитного ($a_{zx} G_x$) вкладов. Приложение магнитного поля параллельно a -оси ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$) индуцирует спин-переориентационный переход $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z) - \Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, так что для угловой фазы Γ_{42}

$$\nu_{\Gamma_{42}}(\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}) = 1 - (a_{xx} G_x^2 \pm 2a_{zx}^{(s)} G_x G_z + a_{zz} G_z^2) + (a_{xz} G_z + a_F F_x \pm a_G G_x)h + h^2/2, \quad (83)$$

где $a_{zx}^{(s)}$ — симметричная часть a_{zx} : $a_{zx}^{(s)} = (a_{zx} + a_{zx})/2$. Знаки \pm в (83) соответствуют ядрам в позициях соответственно 1, 3 и 2, 4 (см. работу [112]). Спиновая переориентация $\Gamma_4 - \Gamma_2$ сопровождается расщеплением частот ЯМР ^{57}Fe с амплитудой

$$\Delta\nu = 2(2a_{zx}^s G_z + h)G_x, \quad (84)$$

что позволяет найти параметр $a_{zx}^{(s)}$, точнее, его абсолютную величину: $|a_{zx}^{(s)}| = 3.2 \cdot 10^{-3}$ в YFeO_3 [22], $|a_{zx}^{(s)}| = 3.4 \cdot 10^{-3}$ в ErFeO_3 , и $|a_{zx}^{(s)}| = 2.9 \cdot 10^{-3}$ в HoFeO_3 [112].

Экспериментальное значение полевой производной $[\partial\nu_{\Gamma_4}(\mathbf{h} \parallel \mathbf{c})/\partial h]_{h=0} = -10.2 \cdot 10^{-3}$ в YFeO_3 [22] с учетом $a_F = 2H_{STHF}/H_0 - 1 = -0.79$ (H_{STHF} — вклад косвенного сверхтонкого взаимодействия $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ в локальное поле) [22] и $F_z = 1.1 \cdot 10^{-2}$ [17] позволяет найти величину $a_{zx} G_x = -1.6 \cdot 10^{-3}$. Окончательно находим, что для $a_{zx}^{(s)} = \pm 3.2 \cdot 10^{-3}$, $a_{zx}^{(a)} = \mp 1.6 \cdot 10^{-3}$ при $F_z > 0$, $G_x < 0$ ($G_x \approx -1$) и $a_{zx}^{(a)} = \mp 4.8 \cdot 10^{-3}$ при $F_z > 0$, $G_x > 0$ ($G_x \approx +1$), т.е. соответственно для $d(\theta) > 0$ и $d(\theta) < 0$. В любом случае антисимметричная и симметричная части анизотропного сверхтонкого взаимодействия в YFeO_3 оказываются сравнимыми по величине. Природа антисимметричной части $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{a}}$ может быть связана только с антисимметричным СТНФ-взаимодействием \hat{H}_{ASTHF} (79), т.е. электронно-ядерным аналогом ДМ-взаимодействия. Тогда

$$a_{zx}^{(a)}(i) = -\frac{S}{g_n \beta_n} \sum_j a_y(ij). \quad (85)$$

Подобно ДМ-взаимодействию АСТНФ-взаимодействие является результатом совместного действия обобщенного анизотропного СТНФ-взаимодействия $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ [113] и спин-орбитального взаимодействия для ионов Fe^{3+} . Также как спин-спиновое ДМ-взаимодействие электронно-ядерный аналог вектора Дзялошинского зависит от геометрии связи $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$

$$\mathbf{a}(ij) = a(\theta) [\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \quad (86)$$

где \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j — единичные радиус-векторы связей катион-анион, а

$$a(\theta) = a_1 + a_2 \cos \theta, \quad (87)$$

где θ — угол связи катион-анион-катион.

Для грубой оценки параметра $a(\theta)$ можно использовать соотношение $a/A_{STHF} \leq \xi/\Delta E$, где ξ — одноэлектронная константа спин-орбитальной связи для $3d$ -электрона; ΔE — энергия возбужденных термов типа 4T_1 для иона Fe^{3+} ; A_{STHF} — параметр изотропного СТНФ-взаимодействия:

$$\hat{V}_{STHF} = \sum_{i \neq j} A_{STHF}(ij) (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j). \quad (88)$$

В нашем случае $\xi \leq 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$, так что мы получаем

$$a/A_{STHF} \leq 5 \cdot 10^{-2},$$

что хорошо согласуется с оценками, основанными на экспериментальных данных [22],

$$|a_{zx}^{(a)}/H_{STHF}| \approx 4.6 \cdot 10^{-2}.$$

Это отношение сравнимо с отношением поля Дзялошинского H_D к обменному полю H_E : в YFeO_3 $H_D/H_E \approx 2.2 \cdot 10^{-2}$. Это достаточно естественно, если учесть обменно-релятивистскую природу поля Дзялошинского: $H_D/H_E \propto \xi/\Delta E$, так что $|a_{zx}^{(a)}/H_{STHF}| \propto H_D/H_E$. Другими словами, если H_{STHF} — электронно-ядерный аналог обменного поля, то $H_{ASTHF} = |a_{zx}^{(a)}|$ — электронно-ядерный аналог поля Дзялошинского. В YFeO_3 $H_{STHF} = 58 \text{ кЭ}$, $H_{ASTHF} = 2.6 \text{ кЭ}$ при $G_x > 0$ или $H_{ASTHF} = 0.9 \text{ кЭ}$ при $G_x < 0$. Для грубой оценки электронно-ядерного аналога поля Дзялошинского можно использовать и соотношение $H_{ASTHF} \approx (H_D/H_E)H_{STHF}$.

Антисимметричное СТНФ-взаимодействие должно наблюдаться и в других слабых ферромагнетиках. Отметим, что для легкоплоскостной фазы ромбоэдрических слабых ферромагнетиков, таких как FeBO_3 , FeF_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, антиферромагнитный вклад в полевую производную $[\partial\nu(\mathbf{h} \perp \mathbf{C}_3)/\partial h]_{h=0}$ определяется только АСТНФ-взаимодействием:

$$[\partial\nu(\mathbf{h} \perp \mathbf{C}_3)/\partial h]_{h=0} = a_{xy}^{(a)} G_y + a_F F_x, \quad (89)$$

что делает его обнаружение и оценку более простым, нежели чем в ортоферритах.

Отметим, что ASTHF-взаимодействие $^{207}\text{Pb-O}^{2-}\text{-Gd}^{3+}$ было обнаружено с помощью измерений двойного электронно-ядерного резонанса (ENDOR) в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$ [114], причем его природу можно связать с вкладом спин-орбитального взаимодействия для сильноковалентных связей Pb-O.

9. АНТИСИММЕТРИЧНАЯ ОБМЕННО-РЕЛЯТИВИСТСКАЯ СВЯЗЬ СПИН-ЧУЖАЯ ОРБИТА И НЕОБЫЧНАЯ МАГНИТООПТИКА СЛАБЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Интересно, что циркулярные магнитооптические эффекты в слабых ферромагнетиках аномально велики и сравнимы с эффектами в ферритах-гранатах, несмотря на два-три порядка меньшую намагниченность [58, 115, 116]. В работе [117] эта аномалия была связана с новым видом обменно-релятивистских эффектов — взаимодействием спин-чужая орбита, представляющим комбинированный эффект традиционной спин-орбитальной связи на узле и орбитально-недиагональной обменной связи для возбужденного орбитально-вырожденного состояния, билинейная форма которого может быть записана как сумма изотропных, анизотропных антисимметричных и анизотропных симметричных членов соответственно:

$$\hat{V}_{SoO} = \sum_{m>n} \lambda_{mn}^{(0)} (\mathbf{L}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_{m>n} (\lambda_{mn} \cdot [\mathbf{L}_m \times \mathbf{S}_n]) + \sum_{m>n} (\mathbf{L}_m \overset{\leftrightarrow}{\lambda}_{mn} \mathbf{S}_n). \quad (90)$$

Стоит отметить, что λ_{mn} имеет симметрию вектора Дзялошинского, а последний член имеет симметрию двухионной квазидипольной спиновой анизотропии. Вообще говоря, все три члена могут иметь сравнимую величину.

Интересно, что вклад в билинейное взаимодействие \hat{V}_{SoO} вносят как спин-зависимый, так и спин-независимый чисто орбитальный обмен. Однако спин-зависимый обмен приводит к появлению дополнительных нелинейных спин-квадратичных слагаемых, вклад которых может быть учтен формальной заменой линейного спинового оператора \mathbf{S}_n в (90) на нелинейный оператор \mathbf{S}_{mn} :

$$\begin{aligned} \hat{S}_q(mn) &= \hat{S}_q(n) + \gamma \left[\hat{V}^2(S(m)) \times S^1(n) \right]_q^1 = \\ &= \hat{S}_q(n) + \gamma \sum_{q_1, q_2} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \times \\ &\quad \times \hat{V}_{q_1}^2(S(m)) S_{q_2}(n), \quad (91) \end{aligned}$$

где $V_q^2(S)$ — спиновый неприводимый тензорный оператор второго ранга. В частности,

$$\hat{V}_0^2(S) = 2 \left[\frac{(2S-2)!}{(2S+3)!} \right]^{1/2} (3\hat{S}_z^2 - S(S+1)). \quad (92)$$

Коэффициент γ в (91) может быть рассчитан для определенных термов. Изотропная часть \hat{V}_{SoO} может быть представлена в общем случае как

$$\begin{aligned} \hat{V}_{SoO}^{iso} &= \sum_{mn} \lambda(mn) (\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(n)) + \\ &+ \sum_{m \neq n} \lambda'(mn) (\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(m)) (\mathbf{S}(m) \cdot \mathbf{S}(n)). \quad (93) \end{aligned}$$

Подобно вектору Дзялошинского для оценки параметров взаимодействия спин-чужая орбита можно использовать соотношение

$$\lambda(mn) \approx \frac{\lambda' J'}{\Delta E_{ST}}, \quad (94)$$

где λ' и J' — спин-орбитальные константы для термов T_1 , T_2 и недиагональный обменный параметр соответственно, ΔE_{ST} — энергия возбуждения. Простая оценка показывает, что \hat{V}_{SoO} приводит к эффективным магнитным полям, действующим на орбитальные состояния T_1 и T_2 , например, для ионов Fe^{3+} в ферритах, которые могут достигать величин порядка 100 Тл и более.

Мы показали, что антисимметричная обменно-релятивистская связь спин-чужая орбита дает нетрадиционный «антиферромагнитный» вклад в циркулярную магнитооптику для слабых ферромагнетиков, который может превышать обычный «ферромагнитный» член [117, 118] (см. также работу [119]).

Циркулярная магнитооптика определяется вектором гирации \mathbf{g} , дуальным тензору диэлектрической проницаемости ε_{ij} . Например, фарадеевское вращение Θ_F в некубических кристаллах можно записать следующим образом:

$$\Theta_F = A(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}), \quad (95)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор в направлении распространения света \mathbf{k} , A — коэффициент, зависящий от

направления \mathbf{k} , поляризации света и главных значений тензора показателей преломления. Вектор гирации имеет те же свойства симметрии, что и вектор ферромагнетизма, что оправдывает известное соотношение

$$\mathbf{g} = \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{F} + \overleftrightarrow{\gamma} \mathbf{H}_{ext}, \quad (96)$$

где вектор гирации — сумма так называемых ферромагнитного и диамагнитного вкладов соответственно. Однако в слабых ферромагнетиках, где ортогональные компоненты векторов ферромагнетизма и антиферромагнетизма могут преобразовываться одинаково, мы получаем дополнительный «антиферромагнитный» вклад. Например, в случае ортоферритов этот член, если пренебречь слабоантиферромагнитными модами, можно записать следующим образом:

$$\Delta \mathbf{g} = \overleftrightarrow{\beta} \mathbf{G} \quad (97)$$

с единственными ненулевыми и, вообще говоря, неравными компонентами β_{zx} и β_{xz} тензора $\overleftrightarrow{\beta}$. Несмотря на основной изотропный вклад (компоненты тензора $\overleftrightarrow{\alpha}$, очевидно, значительно больше, чем компоненты тензора $\overleftrightarrow{\beta}$), соотношение $F \ll G$, типичное для слабых ферромагнетиков, указывает на удивительный эффект появления, возможно, ведущего антиферромагнитного вклада в вектор гирации.

Принято считать, что главную, если не доминирующую, роль в магнитооптическом вращении для видимого и ультрафиолетового света в редкоземельных ортоферритах играют разрешенные электрон-дипольные переходы ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ с переносом заряда $O2p\text{--}Fe3d$ в октаэдрических комплексах FeO_6 [58, 118, 120], в частности, из-за орбитального зеемановского расщепления возбужденного термина ${}^6T_{1u}$ с эффективным орбитальным моментом $L = 1$. Помимо обычных орбитального зеемановского

$$V_Z^{orb} = -\beta_e \sum_m (\mathbf{L}_m \cdot \mathbf{H}_{ext})$$

и локального спин-орбитального

$$V_{SO} = \lambda \sum_m (\mathbf{L}_m \cdot \mathbf{S}_m)$$

взаимодействий такое расщепление вызвано нетрадиционным взаимодействием спин-чужая орбита (90). Во всех случаях мы имеем дело с реальным или эффективным орбитальным магнитным полем. Вклад изолированного термина ${}^6T_{1u}$ в вектор гирации можно представить следующим образом [117, 118]:

$$\mathbf{g} = \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{2\pi e^2 f_{AT}}{m\omega_0} \frac{\partial F(\omega, \omega_0)}{\partial \omega_0} \times \\ \times \left(-N\beta_e \mathbf{H}_{ext} + \lambda_{eff} \sum_m \langle \mathbf{S}_m \rangle + \sum_{m>n} \lambda_{mn}^{(0)} \langle \mathbf{S}_n \rangle - \right. \\ \left. - \sum_{m>n} [\lambda_{mn} \times \langle \mathbf{S}_n \rangle] + \sum_{m>n} \overleftrightarrow{\lambda}_{mn} \langle \mathbf{S}_n \rangle \right), \quad (98)$$

где N — число кластеров FeO_6 в единице объема, f_{AT} и $\hbar\omega_0$ — сила осциллятора и энергия перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ соответственно, $F(\omega, \omega_0)$ — дисперсионный фактор. Здесь первый и второй члены определяют обычные «локальные» диамагнитный и изотропный ферромагнитный вклады соответственно, в то время как три других члена, определяемые взаимодействием спин-чужая орбита, дают нетрадиционный «нелокальный» вклад, хотя первый из них дает простую поправку к ферромагнитному члену. Однако второй и третий нелокальные вклады дают новые антисимметричный и симметричный анизотропные антиферромагнитные вклады в вектор гирации соответственно. Их эффект экспериментально изучен в ортоферрите $YFeO_3$ [117]. Анализ зависимости $\Theta_F(\mathbf{H}_{ext})$ позволил определить все вклады в вектор гирации ($\lambda = 0.6328$ мкм):

$$\alpha_{zz} F_z = (0.95 \pm 0.55) \cdot 10^{-3}, \\ \beta_{zx} G_x = (3.15 \pm 0.55) \cdot 10^{-3}, \\ \alpha_{xx} F_x = (0.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}, \\ \beta_{xz} G_z = (-2.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}, \\ \gamma_{zz} \approx \gamma_{xx} = (-1.1 \pm 2.8) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}. \quad (99)$$

Довольно большие ошибки измерений позволяют, тем не менее, с уверенностью определить факт большого, если не доминирующего, антисимметричного антиферромагнитного вклада, связанного с антисимметричным взаимодействием спин-чужая орбита. Наличие спонтанных спин-переориентационных фазовых переходов $\Gamma_4(F_z G_x) \rightarrow \Gamma_2(F_x G_z)$ в некоторых редкоземельных ортоферритах открывает широкие возможности для изучения анизотропии циркулярной магнитооптики [58, 115, 116, 118]. В работе [118] измерен экваториальный эффект Керра в $TmFeO_3$ и $HoFeO_3$ и найдена анизотропия вектора гирации в широком спектральном диапазоне 1.5–4.5 эВ. Магнитооптические спектры были хорошо описаны микроскопической модельной теорией, основанной на доминирующем вкладе переходов с переносом заряда $O2p\text{--}Fe3d$ и взаимодействии спин-чужая орбита в октаэдрах FeO_6^{9-} . Исследования продемонстрировали ведущий вклад антисимметричного взаимодействия спин-чужая орбита и

позволили оценить эффективные орбитальные магнитные поля в возбужденных ${}^6T_{1u}$ -состояниях октаэдров FeO_6^{9-} , $H_L \sim 100$ Тл. Эти аномально большие поля можно естественным образом объяснить как результат сильных обменных взаимодействий состояний ${}^6T_{1u}$ с переносом заряда с близлежащими октаэдрами, которые определяются прямым обменом $p-d$. Наличие антиферромагнитного вклада в вектор гирации типично для большого числа многоподрешеточных магнитных материалов, но антисимметричность тензора $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$ является специфической особенностью только слабых ферромагнетиков. В случае ромбоэдрических слабых ферромагнетиков, таких как FeVO_3 , FeF_3 или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, тензор $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$, определяющий антиферромагнитный вклад в эффект Фарадея, целиком обусловлен антисимметричным вкладом с учетом требований, накладываемых симметрией кристалла. Так что в таких кристаллах появление антиферромагнитного вклада в вектор гирации полностью определяется антисимметричным взаимодействием спин-чужая орбита.

10. АНТИСИММЕТРИЧНАЯ ОБМЕННО-РЕЛЯТИВИСТСКАЯ СПИН-ЗАВИСИМАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Дзялошинский в 1959 г. теоретически предсказал существование магнитоэлектрического эффекта (МЕ) в антиферромагнетике Cr_2O_3 [121], а годом позже Астров экспериментально зарегистрировал намагниченность, индуцированную электрическим полем [122]. С момента предсказания и открытия МЕ-эффекта в Cr_2O_3 было предложено несколько различных механизмов магнитоэлектрической связи, но настоящий прорыв в этом направлении связан с открытием и изучением мультиферроиков [123].

В настоящее время в основном рассматриваются две различные формы спин-зависимой электрической поляризации кристаллов: билинейная нерелятивистская симметричная спиновая связь [124]

$$\mathbf{P}_s = \sum_{mn} \mathbf{\Pi}_{mn}^s (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) \quad (100)$$

и билинейная релятивистская антисимметричная спиновая связь [37, 38]

$$\hat{\mathbf{P}}_a = \sum_{m>n} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{\Pi}}_{mn} [\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n]. \quad (101)$$

Строго говоря, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{\Pi}}_{mn}$ — тензор второго ранга, антисимметричная часть которого дает вклад в электрическую поляризацию \mathbf{P}_a вида

$$\mathbf{P}_a = \sum_{mn} [\mathbf{\Pi}_{mn}^a \times [\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n]]. \quad (102)$$

Эффективные дипольные моменты $\mathbf{\Pi}_{mn}^{s,a}$ зависят как от геометрии связи, так и от орбитальных состояний ионов m, n .

Если первый член так или иначе связан со спиновым изотропным обменным гейзенберговским взаимодействием (см., например, ссылки [124, 125]), то второй член связывается с антисимметричным ДМ-взаимодействием. Следуя работе [37], электрический диполь \mathbf{P}_a считается индуцированным механизмом спинового тока, поскольку векторное произведение $[\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n]$ пропорционально спиновому току связи, где вектор Дзялошинского \mathbf{d}_{mn} действует как его векторный потенциал. Именно этот «спин-токовый» вклад ныне часто считается одним из основных механизмов мультиферроизма [126], однако в настоящее время нет надежных теоретических обоснований и экспериментальных доказательств его преобладания над традиционным симметричным изотропным членом [39, 127].

Микроскопическая квантовая теория МЕ-эффекта еще полностью не разработана, хотя было предложено несколько сценариев для конкретных материалов. Авторы работы [37] представили механизм гигантского МЕ-эффекта, теоретически выведенный «в терминах микроскопической электронной модели для неколлинеарных магнетиков». Авторы получили выражение электрического дипольного момента для спиновой пары следующего вида:

$$\mathbf{P}_{ij} = a [\mathbf{R}_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]], \quad (103)$$

где \mathbf{R}_{ij} — радиус-вектор связи $i-j$, $\mathbf{S}_{i,j}$ — спиновые моменты, a — некоторый обменно-релятивистский параметр. Однако вывод оригинальной «спин-токовой» модели [37] кажется спорным, поскольку авторы используют физически нереалистичные приближения [127].

Спин-токовая модель может объяснить направление ферроэлектрической поляризации для спин-циклоидных перовскитных манганитов, однако не может объяснить анизотропию поляризации в спин-спиральных LiCu_2O_2 и LiVCuO_4 , направление сегнетоэлектрической поляризации спин-циклоидных дельтафосфитов, таких как AgFeO_2 и $\alpha\text{-NaFeO}_2$, отсутствие поляризации в спин-спиральном NaCu_2O_2 . Эта модель не может объяснить появление ферроэлектрической поляризации, связанной с «винтовым» магнитным упорядочением в нескольких мультиферроиках, включая CuFeO_2 , CuCrO_2 , AgCrO_2 , $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$,

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, и $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, потому что вектор распространения $\mathbf{R}_{ij} \parallel [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$. Другими словами, для большей части мультиферроиков спин-токовая модель неприменима.

Альтернативный механизм гигантского магнитоэлектрического эффекта в перовскитных манганитах, основанный на антисимметричной магнитоупругой связи, был предложен в работе [38]. Авторы учли сильную зависимость вектора Дзялошинского от угла сверхобменной связи и смещения промежуточного лиганда. Однако здесь мы встречаемся со «слабым» вкладом. Действительно, минимальное значение параметра γ ($\gamma = d\mathbf{D}/d\mathbf{R}$), необходимое для объяснения экспериментального фазового перехода в мультиферроидных манганитах, на два порядка больше разумной микроскопической оценки [38].

Величина макроскопической поляризации \mathbf{P} в немагнитных сегнетоэлектриках, рассчитываемая современными *ab initio*-методами зонной структуры, как правило, исключительно хорошо согласуется с наблюдаемой экспериментально. Однако современные *ab initio*-вычисления для различных мультиферроиков: манганитов HoMnO_3 , TbMn_2O_5 , HoMn_2O_5 , спин-спиральных квазиодномерных купратов LiCuVO_4 и LiCu_2O_2 дают разброс данных в пределах одного-двух порядков с абсолютно неоднозначными и необоснованными значениями поляризации. Действительно, основные отправные точки текущих версий таких спин-поляризованных подходов, как LSDA, исключают любую возможность получить надежную количественную оценку спин-зависимой электрической поляризации в мультиферроиках. Основной недостаток таких спин-поляризованных подходов состоит в том, что они «стартуют» с функционала локальной плотности, который подразумевает наличие большого фиктивного локального одноэлектронного спин-магнитного поля. Считается, что величина поля определяется внутриатомным обменом Хунда, в то время как его ориентация регулируется эффективными молекулярными или обменными полями. Несмотря на предположительно спиновую природу этого поля, оно вызывает нефизически гигантскую спин-зависимую перестройку зарядовой плотности, которую невозможно воспроизвести с помощью любой традиционной техники, работающей со спиновыми гамильтонианами. В таком случае прямое применение схемы LSDA может привести к переоценке эффектов или даже к качественно неверным результатам из-за нефизического эффекта нарушения пространственной симметрии, индуцированного спиновой конфигурацией.

В целом, подход LSDA кажется более или менее оправданным для полуколичественного описания эффектов обменной связи для материалов с классическим коллинеарным магнитным порядком неевлевского типа. Однако это может привести к ошибочным результатам для систем и эффектов, в которых нарушение симметрии и квантовые флуктуации имеют принципиальное значение, таких как: неколлинеарные спиновые конфигурации, в частности, в квантовых магнетиках со спином $s = 1/2$, релятивистские эффекты, такие как симметричная спиновая анизотропия, антисимметричное ДМ-взаимодействие и спин-зависимая электрическая поляризация. В самом деле, правильная трактовка этих эффектов высших порядков теории возмущения требует правильного учета как локальной симметрии, так и квантовых флуктуаций (см., например, работу [31]).

Стандартная микроскопическая теория спин-зависимой электрической поляризации, которая подразумевает вывод эффективных спиновых операторов для нерелятивистских и релятивистских вкладов в электрическую поляризацию в типичной задаче «три центра — два электрона/дырки» на примере связи $\text{Cu}_1\text{—O—Cu}_2$ в купратах была предложена в работах [39, 127]. Авторы использовали хорошо известные стандартные подходы для учета ковалентных эффектов для p - d -связей, внутриатомных корреляций, кристаллического поля и спин-орбитальной связи. Несмотря на то, что описание было сосредоточено на трехузельной системе $\text{Cu}_1\text{—O—Cu}_2$ с двумя дырками, типичной для купратов с тетрагональной локальной симметрией и основным состоянием $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$, обобщение результатов на кластеры $\text{M}_1\text{—O—M}_2$ в других $3d$ -оксидах не представляет особых трудностей. Эффективная электрическая поляризация различается для синглетного и триплетного состояний из-за соответствующей синглет-триплетной разницы в амплитудах гибридизации. Следовательно, мы можем ввести эффективный нерелятивистский обменно-дипольный спиновый оператор

$$\hat{\mathbf{P}}_{12} = \hat{\mathbf{P}}_{12}^{(0)} + \mathbf{\Pi}_{12}(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) \quad (104)$$

с обменно-дипольным моментом

$$\mathbf{\Pi}_{12} = \langle \mathbf{P} \rangle_{S=1} - \langle \mathbf{P} \rangle_{S=0} \quad (105)$$

и бесспиновый вклад

$$\hat{\mathbf{P}}_{12}^{(0)} = \frac{1}{4} (3\langle \mathbf{P} \rangle_{S=1} + \langle \mathbf{P} \rangle_{S=0}).$$

Нужно отметить, что суммарная локальная электрическая поляризация лежит в плоскости связи $\text{Cu}_1\text{--O--Cu}_2$. Как показано в работе [39] (см. также работы [127]), в общем случае обменно-дипольный момент может быть представлен в виде суперпозиции «продольного» и «поперечного» вкладов:

$$\mathbf{\Pi}_{12} = p_{\parallel}\mathbf{R}_{12} + p_{\perp}\boldsymbol{\rho}_{12} \quad (106)$$

($\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, $\boldsymbol{\rho}_{12} = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)$), где p_{\parallel} не исчезает только при специфической неэквивалентности центров 1 и 2 при отсутствии центра инверсии даже для коллинеарной цепочки Cu--O--Cu .

Спин-орбитальное взаимодействие V_{SO} для ионов меди и кислорода приводит к синглет-триплетному смешиванию, которое дает релятивистский вклад в электрическую поляризацию, представляемый в виде эффективного спинового оператора, или обменно-релятивистского дипольного момента, который можно записать следующим образом:

$$\hat{\mathbf{P}}_{12}^{rel} = -\frac{1}{J_{12}}\mathbf{\Pi}_{12}(\mathbf{D}_{12} \cdot [\hat{\mathbf{s}}_1 \times \hat{\mathbf{s}}_2]) = -\frac{d_{12}(\theta)}{2l^2 J_{12}} \times (p_{\parallel}\mathbf{R}_{12} + p_{\perp}\boldsymbol{\rho}_{12})([\mathbf{R}_{12} \times \boldsymbol{\rho}_{12}] \cdot [\hat{\mathbf{s}}_1 \times \hat{\mathbf{s}}_2]) \quad (107)$$

Другими словами, антисимметричный обменно-релятивистский вклад в дипольный момент представляет собой суперпозицию двух («продольного» и «поперечного») взаимно ортогональных вкладов, определяемых только геометрией сверхобмена Cu--O--Cu , тогда как «спин-токовый» фактор всего лишь только модулирует его величину.

Антисимметричный обменно-релятивистский дипольный момент типа (107) может служить доминирующим релятивистским вкладом в электрическую поляризацию в $\text{Cu}_1\text{--O--Cu}_2$ или подобных системах. Следует отметить, что оператор обменно-дипольного момента (104) и оператор обменно-релятивистского дипольного момента (107) являются очевидными аналогами соответственно симметричного изотропного обмена Гейзенберга и антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория. Следовательно, соотношение $|P_{12}^{rel}| \sim \Delta g/g|\mathbf{\Pi}_{12}|$ — аналог соотношения Мория — кажется разумной оценкой результирующего релятивистского вклада в электрическую поляризацию в кластерах $\text{M}_1\text{--O--M}_2$. В настоящее время предложить более надежную и столь же физически ясную оценку — сложная и, наверное, безнадежная задача. Принимая во внимание типичное значение $\Delta g/g \leq 0.1$, мы можем оценить максимальное значение $|P_{12}^{rel}|$ как $10^{-3}|e|\text{Å}$ ($\sim 10^2$ мкКл/м²), что указывает на то, что

этот обменно-релятивистский механизм вносит относительно слабый вклад в гигантский мультиферроизм с ферроэлектрической поляризацией порядка 10^3 мкКл/м², как в TbMnO_3 [128], хотя он может давать заметный вклад, например, в $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [129].

В заключение раздела обратим внимание на магнитоэлектрический эффект в ортоферритах RFeO_3 . Их структура $Pbnm$ особенно интересна с точки зрения неколлинеарного магнетизма, однако перовскитная фаза $Pbnm$ неполярна и поэтому ни одно из соединений, кристаллизующихся в этой пространственной группе, не будет проявлять спонтанную электрическую поляризацию. Из чисто симметричных соображений можно показать, что ни спонтанная поляризация, ни линейный, ни квадратичный магнитоэлектрический эффект невозможны, если магнитный порядок включает только спины Fe-узлов. В то же время, спин-скошенные структуры редкоземельных ортоферритов могут демонстрировать ферроэлектричество, если существуют некоторые упорядочения редкоземельной подрешетки, которые сами по себе обеспечивают линейный магнитоэлектрический эффект. Например, GdFeO_3 и DyFeO_3 представляют собой два важных примера таких низкотемпературных мультиферроиков [130]. Интересно отметить, что замена части ионов диспрозия в DyFeO_3 на ионы висмута приводит к появлению сильного квадратичного магнитоэлектрического эффекта, природа которого связана с аномально высокой поляризуемостью ионов Bi^{3+} , приводящей к образованию протяженных облаков локальной электрической поляризации вблизи ионов Bi^{3+} [131].

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие Дзялошинского–Мория, или антисимметричный обмен, будучи достаточно простым по форме, приводит к самым разным магнитным явлениям: слабому ферро-антиферро- и слабому поперечному ферримagnetизму в большом количестве магнитных 3d-оксидов, мультиферроизму, гелимагнетизму в CsCuCl_3 , спиральным и скирмионным структурам в кристаллах типа MnSi и др. В статье мы представили обзор микроскопической теории DM-взаимодействия и связанных обменно-релятивистских эффектов, таких как обменная анизотропия, электронно-ядерное антисимметричное косвенное сверхтонкое взаимодействие, антисимметричные магнитогиротропные эффекты и антисимметричная магнитоэлектрическая связь в

ортоферритах $RFeO_3$ и нескольких типичных слабых ферромагнетиках. Большое внимание было уделено обобщению теории Мория и выводу вектора Дзялошинского, его величине, ориентации и знаку при различных типах сверхобменного взаимодействия и кристаллического поля. Полученное на микроскопическом уровне выражение для зависимости вектора Дзялошинского от геометрии сверхобмена позволило найти все углы явного и скрытого скоса магнитных подрешеток, т. е. слабые ферро- и антиферромагнитные моды в ортоферритах $RFeO_3$.

Теоретические предсказания были успешно подтверждены различными экспериментальными методами. Основываясь на теоретических выводах относительно знака вектора Дзялошинского, мы предсказали и подробно изучили новое магнитное явление, слабый ферримагнетизм в смешанных слабых ферромагнетиках, таких как $RFe_{1-x}Cr_xO_3$ с конкурирующими знаками векторов Дзялошинского. В отличие от конечных составов, слабые ферримагнетики обладают комплексом необычных магнитных свойств, включая точки концентрационной и температурной компенсации, новые спин-переориентационные переходы, в том числе недавно обнаруженный переход в угловую фазу с пространственной ориентацией вектора антиферромагнетизма и появлением «запрещенной» в ортоферритах и ортохромитах b -компоненты магнитного момента. Слабые ферримагнетики имеют широкие перспективы для практического применения, включая термомагнитные запоминающие устройства с произвольным доступом (MRAM), термомагнитные переключатели и другие многофункциональные устройства.

Как показано, измерения лигандного ЯМР в слабых ферромагнетиках являются эффективным инструментом изучения ДМ-взаимодействия и определения взаимной ориентации векторов ферро- и антиферромагнетизма и, следовательно, установления знака вектора Дзялошинского. Мы рассмотрели ряд обменно-релятивистских взаимодействий, которые так или иначе имеют общую природу со спин-билинейным ДМ-взаимодействием. Так, в результате детального анализа тензорной структуры обменно-релятивистской двухионной анизотропии установлено появление новых недипольных вкладов с нетрадиционной температурной зависимостью. Анализ полевых зависимостей частот ЯМР ^{57}Fe в ортоферритах указал на существование заметного антисимметричного косвенного сверхтонкого взаимодействия как электронно-ядерного аналога ДМ-взаимодействия. Нами установлен новый необычный аналог ДМ-взаимодействия — антисимметричное взаи-

модействие спин-чужая орбита, которое, как показано, может вносить решающий вклад в циркулярную магнитооптику слабых ферромагнетиков. Мы рассмотрели обменно-релятивистский антисимметричный вклад в спин-зависимую электрическую поляризацию для $3d$ -магнетиков и установили его зависимость от геометрии сверхобменной связи магнитных ионов.

Взаимодействие Дзялошинского – Мория и другие обменно-релятивистские эффекты продолжают оставаться предметом широких теоретических и экспериментальных исследований в физике сильнокоррелированных материалов.

Благодарности. Я благодарен И. Е. Дзялошинскому за поддержку моей работы и стимулирующие обсуждения. Считаю своим долгом отметить, что большая часть работы была сделана в тесном сотрудничестве с А. М. Кадомцевой и другими сотрудниками проблемной лаборатории магнетизма Московского университета. Благодарю Е. В. Синицына и И. Г. Бострем за плодотворное многолетнее сотрудничество, С. В. Малеева, А. К. Звездина, Р. В. Писарева, Б. З. Малкина, М. В. Еремина, А. А. Мухина, Б. С. Цукерблата, Ш.-Л. Дрекслера, Р. Е. Уолстедта, В. Е. Дмитриенко за стимулирующие дискуссии.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Программы 211 правительства Российской Федерации (соглашение № 02.А03.21.0006) и проекта № FEUZ-2020-0054 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957) [Sov. Phys. JETP **5**, 1259 (1957)]; I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 241 (1958).
2. T. Smith, Phys. Rev. **8**, 721 (1916).
3. L. M. Matarrese and J. W. Stout, Phys. Rev. **94**, 1792 (1954).
4. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, ЖЭТФ **31**, 579 (1956) [Sov. Phys. JETP **4**, 531 (1957)].
5. T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960); Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
6. F. Keffer, Phys. Rev. **126**, 896 (1962).
7. А. С. Москвин, ФТТ **12**, 3209 (1970) [Sov. Phys. Solid State, USSR **12**, 2593 (1971)].

8. А. С. Москвин, Е. В. Сеницын, ФТТ **14**, 2535 (1972).
9. А. С. Москвин, Е. В. Сеницын, ФТТ **17**, 2495 (1975) [Sov. Phys. Solid State **17**, 2495 (1975)].
10. А. С. Москвин, И. Г. Бострем, ФТТ **19**, 2616 (1977) [Sov. Phys. Solid State **19**, 1532 (1977)].
11. А. С. Москвин, Дисс... докт. физ.-мат. наук, Москва, МГУ (1984).
12. A. S. Moskvin, J. Magn. Magn. Mater. **400**, 117 (2016).
13. A. S. Moskvin, Condens. Matter. **4**(4), 84 (2019).
14. P. J. Flanders and J. P. Remeika, Philos. Mag. **11**, 1271 (1965); F. Bodker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, and S. Mørup, Phys. Rev. B **61**, 6826 (2000).
15. T. Thio, T. R. Thurster, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, Phys. Rev. B **38**, 905 (1988).
16. Б. Ю. Котюжанский, Л. А. Прозорова, Изв. АН СССР, серия физ. **44**, 1409 (1980).
17. S. Jacobs, H. F. Burne, and L. M. Levinson, J. Appl. Phys. **42**, 1631 (1971).
18. Б. Ю. Котюжанский, Л. А. Прозорова, ЖЭТФ **81**, 1913 (1981).
19. В. И. Ожогин, С. С. Якимов, Р. А. Восканян, В. Я. Гамлицкий, Письма в ЖЭТФ **8**, 256 (1968) [JETP Lett. **8**, 157 (1968)].
20. А. С. Москвин, ФТТ **32**, 1644 (1990) [Sov. Phys. Solid State **32**, 959 (1990)].
21. А. М. Кадомцева, А. С. Москвин, И. Г. Бострем и др., ЖЭТФ **72**, 2286 (1977).
22. H. Luetgemeier, H. G. Bohn, and M. Brajczewska, J. Magn. Magn. Mater. **21**, 289 (1980).
23. В. П. Плахтий, Ю. П. Черненко, Я. Швейцер, М. Н. Бедризова, ЖЭТФ **80**, 2465 (1981) [JETP **53**, 1291 (1981)]; V. P. Plakhtii, Yu. P. Chernenkov, M. N. Bedrizova, and J. Schweizer, AIP Conference Proceedings **89**, 330 (1982); V. P. Plakhtii, Yu. P. Chernenkov, and M. N. Bedrizova, Sol. St. Commun. **47**, 309 (1983).
24. M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **79**, 2883 (1997); I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999-II).
25. D. Coffey, T. M. Rice, and F. C. Zhang, Phys. Rev. B **44**, 10 112 (1991); N. E. Bonesteel, T. M. Rice, and F. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **68**, 26844 (1992); N. E. Bonesteel, Phys. Rev. B **47**, 11302 (1993-I).
26. W. Koshibae, Y. Ohta, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **47**, 3391 (1993); Phys. Rev. B **50**, 3767 (1994).
27. L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony, Phys. Rev. Lett. **69**, 836 (1992).
28. W. Koshibae, Y. Ohta, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **71**, 467 (1993); L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony, Phys. Rev. Lett. **71**, 468 (1993).
29. I. Tsukada, X. F. Sun, S. Komiya, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **67**, 224401 (2003).
30. M. Hücker, V. Kataev, J. Pommer, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, J. M. Tranquada, and B. Büchner, Phys. Rev. B **70**, 214515 (2004).
31. A. S. Moskvin, ЖЭТФ **131**, 1048 (2007) [JETP **104**, 911 (2007)].
32. R. E. Walstedt, B. S. Shastry, and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **72**, 3610 (1994); R. E. Walstedt and S. W. Cheong, Phys. Rev. B **64**, 014404 (2001).
33. A. S. Moskvin, Phys. Rev. B **75**, 054505 (2007).
34. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964) [Sov. Phys. JETP **19**, 960 (1964)].
35. U. K. Rössler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, Nature **442**, 797 (2006).
36. F. Freimuth, S. Blügel, and Y. Mokrousov, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 104202 (2014).
37. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
38. I. E. Sergienko, Cengiz Şen, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
39. A. S. Moskvin and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **78**, 024102 (2008).
40. P. W. Anderson, Phys. Rev. **79** (1950) 350; *ibid* **115**, 2 (1959).
41. P. W. Anderson, In: Magnetism, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, N-Y, V.I, 25 (1963); Solid State Phys. **14**, 99 (1963); K. W. H. Stevens, Phys. Rep. **24**, 1 (1976); G. Van Kalker, W. W. Schmidt, and R. Block, Phys. B **97**, 315 (1979); N. Fuchikami and Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1559 (1978).
42. V. V. Druzhinin and A. S. Moskvin, Physics of Metals and Metallography-USSR **26**, 32 (1968).
43. P. M. Levy, Phys. Rev. **177**, 509 (1969); G. M. Copland and P. M. Levy, Phys. Rev. B **1**, 3043 (1970).

44. I. Veltrusky, Czechoslovak J. Phys. **25**, 101 (1975).
45. А. А. Сидоров, А. С. Москвин, В. В. Попков, ФТТ **18**, 3005 (1976).
46. А. С. Moskvin and V. V. Druzhinin, Opt. Spectr.-USSR **29**, 478 (1970).
47. А. С. Moskvin and А. С. Luk'yanov, Sov. Phys. Solid State **19**, 701 (1977).
48. S. Freeman, Phys. Rev. B **7**, 3960 (1973).
49. А. С. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, Hyperfine Interactions **1**, 265 (1975).
50. R. M. Hornreich, S. Shtrikman, B. M. Wanklyn, and I. Yaeger, Phys. Rev. B **13**, 4046 (1976).
51. S. E. Hahn, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, G. E. Granroth, R. S. Fishman, A. I. Kolesnikov, E. Pomjakushina, and K. Conder, Phys. Rev. B **89**, 014420 (2014).
52. K. Park, H. Sim, J. C. Leiner, Y. Yoshida, J. Jeong, S. Yano, J. Gardner, P. Bourges, M. Klicpera, V. Sechovský, M. Boehm, and J.-G. Park, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 235802 (2018).
53. K. Amelin, U. Nagel, R. S. Fishman, Y. Yoshida, Hasung Sim, Kisoo Park, Je-Geun Park, and T. Room Phys. Rev. B **98**, 174417 (2018).
54. D. Bloch, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 881 (1966).
55. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, J. Kokubun, and K. Ishida, Письма в ЖЭТФ **92**, 424 (2010) [JETP Lett. **92**, 383 (2010)].
56. А. С. Moskvin, J. Magn. Magn. Mater. **463**, 50 (2018).
57. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York (1970).
58. F. J. Kahn, P. S. Pershan, and J. P. Remeika, Phys. Rev. **186**, 891 (1969).
59. B. C. Tofield and B. F. E. Fender, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2741 (1970).
60. D. V. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, I. B. Krynetski, A. S. Moskvin, and A. A. Mukhin, Fizika tverdogo tela **23**, 2831 (1981) [Sov. Phys. Solid State **23**, 1654 (1981)].
61. А. М. Кадомцева, А. П. Агафонов, И. А. Зорин, А. С. Москвин, Т. Л. Овчинникова, В. А. Тимофеева, ЖЭТФ **84**, 1432 (1983) [JETP **57**, 833 (1983)].
62. E. Holzschuh, A. B. Denison, W. Kundig, P. F. Meier, and B. D. Patterson, Phys. Rev. B **27** 5294 (1983).
63. D. G. Georgieva, K. A. Krezhov, and V. V. Nietza, Sol. St. Commun. **96**, 535 (1995).
64. А. М. Кадомцева, А. П. Агафонов, М. М. Лукина и др., ЖЭТФ **81**, 700 (1981).
65. А. В. Залесский, А. М. Савинов, И. С. Желудев, А. Н. Иващенко, ЖЭТФ **68**, 1449 (1975) [JETP **41**, 723 (1975)].
66. А. М. Кадомцева, В. Н. Милов, А. С. Москвин, М. Пардави-Хорват, ФТТ **20**, 817 (1978) [Sov. Phys. Solid State **20**, 474 (1978)].
67. E. V. Sinityn, A. M. Kadomtseva, A. S. Moskvin, I. G. Bostrem, V. A. Timofeeva, and O. V. Kazakevich, Sov. Phys. Solid State **25**, 161 (1983).
68. А. С. Moskvin and M. A. Vigura, Sov. Phys. Solid State **28**, 1268 (1986).
69. А. М. Kadomtseva, I. G. Bostrem, L. M. Vasil'eva, I. B. Krynetskii, M. M. Lukina, and A. S. Moskvin, Sov. Phys. Solid State **22**, 1146 (1980).
70. А. С. Moskvin, M. A. Vigura, and A. P. Agafonov, Sov. Phys. Solid State **28**, 1631 (1986).
71. N. Dasari, P. Mandal, A. Sundaresan, and N. S. Vidhyadhiraja, Europhys. Lett. **99**, 17008 (2012).
72. F. Pomiro, R. D. Sánchez, G. Cuello, A. Maignan, C. Martin, and R. E. Carbonio, Phys. Rev. B **94**, 134402 (2016).
73. O. V. Billoni, F. Pomiro, S. A. Cannas, C. Martin, A. Maignan, and R. E. Carbonio, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 476003 (2016).
74. А. П. Агафонов, И. А. Зорин, А. М. Кадомцева, А. С. Москвин, and В. А. Тимофеева, Sov. Phys. Solid State **26**, 1292 (1984).
75. А. М. Kadomtseva and А. С. Moskvin, Acta Phys. Polonica A **68**, 303 (1985).
76. А. А. Mukhin, D. Travkin, E. Egoyan, S. P. Lebedev, A. S. Prokhorov, A. M. Balbashov, and Yu. Parsegov, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 2141 (1995).
77. Michael P. O'Horo and Olaf Muller, J. Appl. Phys. **49**, 1516 (1978).
78. G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, A. S. Moskvin, Yu. F. Popov, and V. A. Timofeeva, Phys. Sol. St. **39**, 97 (1997).
79. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, S. P. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y. O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, K. A. Kozlovskaya, F. Wilhelm, F. de Bergevin, J. Kokubun, and A. Rogalev, VI Euro-Asian Symposium "Trends

- in MAGnetism"(EASTMAG-2016): Abstracts. – Krasnoyarsk, Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch (2016), p.290.
80. A. M. Kadomtseva, M. M. Lukina, A. S. Moskvin, and N. A. Khafizova, *Sov. Phys. Solid State* **20**, 1235 (1978).
 81. A. S. Moskvin, G. G. Artem'ev, A. M. Kadomtseva, T. M. Ledneva, M. M. Lukina, and T. L. Ovchinnikova, *Sov. Phys. Solid State* **33**, 366 (1991).
 82. Mao Jinhua, Sui Yu, Zhang Xingquan et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192510 (2011).
 83. T. Bora, P. Saravanan, and S. Ravi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 1645 (2013).
 84. I. Fita, V. Markovich, A. S. Moskvin, A. Wisniewski, R. Puzniak, P. Iwanowski, C. Martin, A. Maignan, Raúl E. Carbonio, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, and G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* **97**, 104416 (2018).
 85. A. Kumar and S. M. Yusuf, *Phys. Rep.* **556**, 1 (2015).
 86. S. V. Grigoriev, N. M. Potapova, S.-A. Siegfried, V. A. Dyadkin, E. V. Moskvin, V. Dmitriev, D. Menzel, C. D. Dewhurst, D. Chernyshov, R. A. Sadykov, L. N. Fomicheva, and A. V. Tsvyashchenko, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 207201 (2013).
 87. А. С. Москвин, *ЖЭТФ* **90**, 1734 (1986) [*JETP* **63**, 1015 (1986)].
 88. Г. К. Чепурных, О. Г. Медведовская, О. А. Никитина, *ФНТ* **26**, 108 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 81 (2000)].
 89. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, S. P. Collins, G. Nisbet, and G. Beutier, *J. Phys.: Conference Series* **519**, 012003 (2014); 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).
 90. Ifeanyi John Onuorah, Pietro Bonfa, and Roberto De Renzi, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 073804 (2019).
 91. Ifeanyi John Onuorah, Pietro Bonfa, and Roberto De Renzi, *Phys. Rev. B* **97**, 174414 (2018).
 92. C. Boekema, R. L. Lichti, and K. J. Rugg, *Phys. Rev. B* **30**, 6766 (1984).
 93. M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock, and G. J. Westland, *Acta Cryst.* **10**, 63 (1957).
 94. E. A. Turov and M. P. Petrov, *Nuclear Magnetic Resonance in Ferro and Antiferromagnetics*, John Wiley & Sons, Incorporated (1972).
 95. A. J. Jacobson, L. McBride, and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **7**, 783 (1974).
 96. T. P. P. Hall, W. Hayes, R. W. H. Stevenson, and J. Wilkens, *J. Chem. Phys.* **38**, 1977 (1963).
 97. C. D. Adam, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **14**, L105 (1981).
 98. R. Wolfe, A. G. Kurtzig, and R. C. Le Crow, *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
 99. М. П. Петров, А. П. Паугурт, Г. А. Смоленский, *Письма в ЖЭТФ* **15**, 305 (1972) [*JETP Letters-USSR* **15**, 214 (1972)].
 100. A. V. Zaleskii, V. V. Vanchikov, V. G. Krivenko, and A. N. Ivashchenko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **54**, 471 (1979).
 101. R. Diehl, *Sol. Stat. Com.* **17**, 743 (1975); R. Diehl, W. Tantz, B. I. Nolang, and W. Wetling, *Growth and Properties of Iron Borate, FeBO₃ //Current Topics in Materials Science. - Uppsala, 1984. - V.11. - Ch.3. - P.241.*
 102. I. N. Van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
 103. K. Yosida, *J. Appl. Phys.* **39**, 511 (1960).
 104. S. Foner, *Phys. Rev.* **130**, 183 (1963).
 105. P. J. Besser, A. H. Morrish, and C. W. Searle, *Phys. Rev.* **153**, 263 (1967).
 106. A. E. Nikiforov, V. Ya. Mitrofanov, and A. N. Men, *Phys. St. Sol. (b)* **45**, 65 (1971).
 107. А. С. Москвин, И. Г. Бострем, М. А. Сидоров, *ЖЭТФ* **104**, 2499 (1993) [*JETP* **77**, 127 (1993)].
 108. H. B. Callen, *Phys. Rev.* **130**, 890 (1963).
 109. К. С. Александров, Л. Н. Безматерных, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, А. А. Мухин, А. С. Прохоров, *ЖЭТФ* **92**, 1042 (1981) [*Sov. Phys. JETP* **65**, 591 (1981)].
 110. А. Е. Егоян, А. А. Мухин, *ФТТ* **36**, 1715 (1994).
 111. В. И. Ожогин, *Дисс...* канд. физ.-мат. наук, Институт физических проблем, Москва (1965).
 112. А. С. Карначев, Ю. И. Клечин, Н. М. Ковтун и др., *ЖЭТФ* **78**, 1176 (1980) [*Sov. Phys. JETP* **51**, 592 (1980)].
 113. А. С. Москвин, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine Interact.* **3**, 429 (1977); **5**, 13 (1977).
 114. А. И. Рокеах, А. С. Москвин, Н. В. Легких, Ю. А. Шерстков, *ЖЭТФ* **93**, 1789 (1987) [*Sov. Phys. JETP* **66**, 1021 (1987)].
 115. W. J. Tabor, A. W. Anderson, and L. G. van Uitert, *J. Appl. Phys.* **41**, 3018 (1970).

116. М. В. Четкин, Ю. И. Щербачков, А. П. Воленко, Л. Д. Шевчук, ЖЭТФ **67**, 1027 (1974) [Sov. Phys. JETP **40**, 509 (1974)].
117. А. В. Зенков, В. В. Кричевцов, А. С. Москвин и др., ЖЭТФ **96**, 1397 (1989) [JETP **69**, 792 (1989)].
118. Yu. P. Gaydukov, A. V. Zenkov, S. V. Koptsik et al., JETP Lett. **51**, 228 (1990); G. S. Krinchik, A. S. Moskvina, E. A. Ganshina, S. V. Koptsik, A. Yu. Trifonov, and A. V. Zenkov, Advances in Magneto-Optics II, Proc. 2nd Int. Symp. Magneto-Optics, Fizika Nizkih Temperatur, **18**, Supplement, No..S1, 5 (1992); E. A. Ганьшина, А. В. Зенков, Г. С. Криничик, А. С. Москвин, А. Ю. Трифонов, ФТТ **33**, 1122 (1991) [Sov. Phys. Solid State **33**, 637 (1991)]; E. A. Ганьшина, А. В. Зенков, Г. С. Криничик, А. С. Москвин, М. М. Нишанова, ФТТ **34**, 3319 (1992) [Sov. Phys. Solid State **34**, 1776 (1992)]; A. S. Moskvina, A. V. Zenkov, E. A. Ganshina, G. S. Krinchik, and M. M. Nishanova, J. Phys. Chem. Sol. **54**, 101 (1993).
119. В. Е. Зубов, ФТТ **34**, 2098 (1992).
120. А. С. Москвин, Р. В. Писарев, ФНТ **36**, 613 (2010).
121. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **37**, 881 (1960) [Sov. Phys. JETP **10**, 628 (1960)].
122. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **38**, 984 (1960) (Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960)).
123. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
124. Y. Tanabe, T. Moriya, and S. Sugano, Phys. Rev. Lett. **15**, 1023 (1965).
125. V. V. Druzhinin and A. S. Moskvina, Sov. Phys. Solid State **11**, 1088 (1969)).
126. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
127. A. S. Moskvina and S.-L. Drechsler, Europhys. Lett. **81**, 57004 (2008); Eur. Phys. J. B **71**, 331 (2009); A. S. Moskvina, Yu. D. Panov, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **79**, 104112 (2009); Yu. D. Panov, A. S. Moskvina, N. S. Fedorova, and S.-L. Drechsler, Ferroelectrics **442:1**, 27 (2013).
128. T. Kimura, N. Goto, H. Shintani, T. Arima, and Y. Tokura, Nature London **426**, 55 (2003); N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, Nature London **429**, 392 (2004).
129. G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelman, C. Broholm, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
130. E. Bousquet and A. Cano, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 123001 (2016).
131. Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, З. А. Казей, М. М. Лукина, А. С. Москвин, Ю. Ф. Попов, Письма в ЖЭТФ **55**, 448 (1992) [JETP Lett. **55**, 459 (1992)].