

05,04

## Особенности поведения магнитных свойств мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ , синтезированных под высоким давлением

© И.И. Макоед<sup>1</sup>, А.Ф. Ревинский<sup>2</sup>, В.В. Лозенко<sup>3</sup>, А.И. Галяс<sup>4</sup>, О.Ф. Демиденко<sup>4</sup>,  
А.М. Живулько<sup>4</sup>, К.И. Янушкевич<sup>4</sup>, В.В. Мошталков<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,  
Брест, Беларусь

<sup>2</sup> Белостокский технический университет,  
Белосток, Польша

<sup>3</sup> Институт ядерной и радиационной физики,  
Левен, Бельгия

<sup>4</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь

<sup>5</sup> Институт наноразмерной физики и химии,  
Левен, Бельгия

E-mail: igmak2010@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2016 г.)

Экспериментально исследованы магнитные свойства мультиферроиков, полученных при изовалентном замещении в  $\text{BiFeO}_3$  катионов висмута катионами самария. Образцы синтезированы методом твердофазных реакций в условиях холодного прессования при высоком (4 GPa) давлении. На основании анализа экспериментальных данных установлены корреляции структуры и магнитных свойств мультиферроиков.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований на 2016–2020 годы „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44750.447

### 1. Введение

Твердые растворы на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) являются перспективными материалами для создания новых элементов памяти, сенсоров, магнитоэлектрических переключателей и других устройств электроники и спинтроники [1–3]. Основной причиной повышенного интереса к BFO является сосуществование в данном соединении упорядоченных антиферромагнитной (AFM)- и сегнетоэлектрической (FE)-фаз с высокими значениями точек Нееля ( $T_N = 643$  K) и Кюри ( $T_C = 1083$  K) [1–3]. При температурах, меньших точки Нееля, магнитная структура BFO представлена сложной пространственно модулированной циклоидой [4]. В ней спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок  $G$ -типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоизмерным периоду кристаллической решетки.

Одним из методов подавления спиновой циклоиды является замещение части катионов висмута изовалентными катионами группы лантаноидов — редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом наблюдается рост результирующего магнитного момента и усиление магнитоэлектрического взаимодействия. Обнаружен слабый ферромагнитный (FM)-отклик в образцах BFO при замещении части катионов  $\text{Bi}^{3+}$  изовалентными катионами РЗЭ [5–9]. Структурное разнообразие и концентрационно обусловленные изменения физических свойств выявлены в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  (BSFO) [10–12].

Физические свойства материалов существенно зависят от методов, условий и режимов их получения. Синтез катионзамещенных керамик BFO проводят с использованием твердофазного синтеза [11,13], быстрого жидкофазного спекания [12,14], золь-гель технологии [15,16]. Однако вопрос получения как высокочистых материалов BRFO (R — катионы РЗЭ), так и образцов с контролируемыми содержаниями примесей  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и заданными физическими характеристиками остается открытым. Целью настоящей работы является исследование магнитных свойств мультиферроиков BSFO, синтезированных под давлением.

### 2. Экспериментальная часть

Образцы были получены методом твердофазных реакций по керамической технологии. Исходные порошки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (химическая чистота 99.99%, Sigma Aldrich Chemicals) смешивали вручную. Перемешивание проводили в течение 0.5 h в сухой агатовой ступке и 2 h с этиловым спиртом. Предварительный обжиг шихты проводился при температуре  $1020 \pm 50$  K в керамическом сосуде на воздухе в течение 3 h. Образцы загружались в холодную печь. Скорость нагрева составляла 10 K/min. После измельчения полученных образцов проводился их рентгенографический анализ и окончательное спекание в течение 1 min методом холодного прессования при давлении 4 GPa.

Результаты исследований элементного состава, выполненные на электронном микроскопе Hitachi S-3000N, подтверждают химическую чистоту образцов и соответствие их составов заданным. Типы и параметры кристаллических решеток были определены на основании данных, полученных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 3М с использованием  $CuK\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Магнитопольевые и температурные зависимости величин удельных намагниченностей образцов исследовали с использованием SQUID-магнетометра MPMS XL (Quantum design) и вибрационного магнетометра (VSM OXFORD). Измерения проводились при температурах 5, 10 и 300 К во внешних магнитных полях до 5.5 Т. Высокотемпературные измерения охватывали диапазон до 1000 К и были выполнены пондеромоторным методом [17].

Анализ рентгенограмм подтверждает наличие в системе BSFO концентрационного структурного фазового перехода. При малых ( $x < 0.15$ ) значениях концентраций замещающих катионов образцы кристаллизуются в ромбоэдрической  $R3c$ -структуре, которая переходит в орторомбическую  $Pbam$  структуру при  $x > 0.20$ , что согласуется с данными, приведенными в работах [13,18]. Обнаруженная примесь  $Bi_2Fe_4O_9$  не проявляет (ферро-) или ферримагнитных и сегнетоэлектрических свойств при температурах, больших 250 К. В составе с 10% замещением  $Sm^{3+}$ , по отношению к BFO и образцу с 5% замещением, доля  $Bi_2Fe_4O_9$  снижается. При 15% замещении отмечено зарождение  $Pbam$ -фазы. При дальнейшем росте количества катионов самария происходит концентрационный переход из ромбоэдрической в орторомбическую симметрию, что объясняется наличием структурных искажений, обусловленных различием величин радиусов катионов  $Sm^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ . В диапазоне концентраций  $0.15 < x < 0.20$  имеет место сосуществование обеих названных фаз. Подобное поведение является характерным для образцов систем BRFO и было описано в целом ряде известных работ [5,9].

### 3. Анализ данных

Кривые намагничивания образцов проявляют характерный для ферромагнитных материалов гистерезис. В отличие от чистого BFO, у которого линейная зависимость удельной намагниченности от величины магнитного поля типична для антиферромагнетиков, магнитопольевые зависимости  $M(B)$  BSFO указывают на наличие в них слабого (weak) ферромагнитного (wFM)-момента. Замещения ионов  $Bi^{3+}$  вызывают количественные изменения значений коэрцитивных полей  $B_c = \mu_0 H_c$  ( $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума,  $H_c$  — коэрцитивная сила) частных петель гистерезиса и величин остаточных удельных намагниченностей, как видно на рис. 1 и 2.

Возникновение wFM-момента в BSFO обусловлено, во-первых, подавлением спиновой циклоиды вследствие

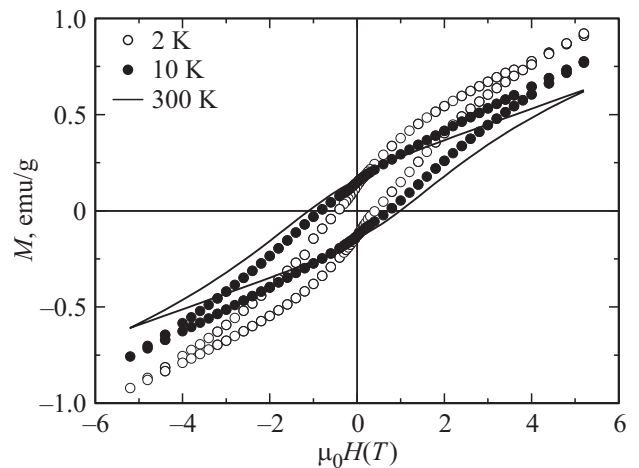


Рис. 1. Полевые зависимости величин удельных намагниченностей образца  $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$  при температурах 2, 10 и 300 К.

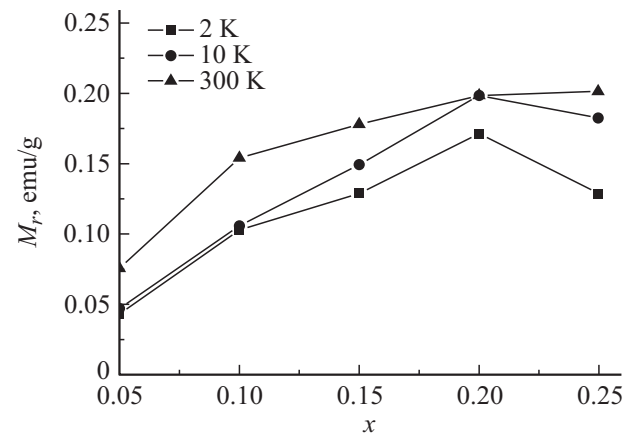
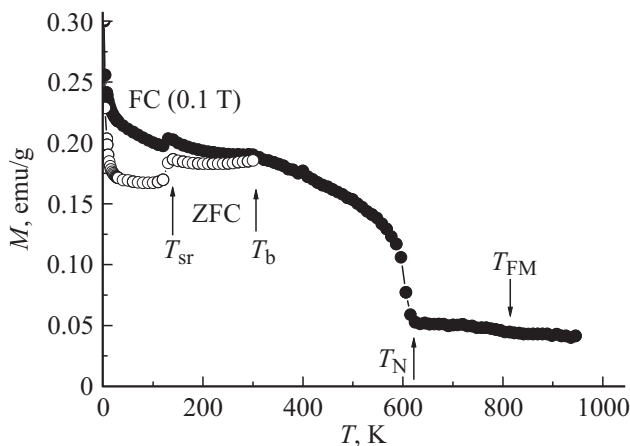


Рис. 2. Концентрационные зависимости величин остаточных удельных намагниченностей образцов  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$  при температурах 2, 10 и 300 К.

частичного замещения в BFO катионов  $Bi^{3+}$  катионами  $Sm^{3+}$ , обладающими собственным магнитным моментом. Во-вторых, нарушением коллинеарности (скосом) AFM-упорядоченных магнитных моментов в подрешетках, образованных катионами  $Fe^{3+}$  ( $d$ -подсистема) и  $Sm^{3+}$  ( $f$ -подсистема). Суммарный вклад в полную энергию кристалла указанных спиновых подсистем [19]:

$$\Delta E = \sum_{i \neq j} J_{ij}(S_i \cdot S_j) + \sum_{i \neq j} D_{ij}[S'_i \cdot S_j] - \mu_B g S \sum_i (H \cdot S_i), \quad (1)$$

где  $S_i$  и  $S_j$  — магнитные моменты катионов  $Fe^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ ,  $J_{ij}$  — обменный интеграл,  $D_{ij}$  — вектор Дзялошинского–Мория (DM) [20,21],  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  — гиромангнитное отношение,  $H$  — внешнее магнитное поле. Первое слагаемое в (1) обусловлено антисимметричным обменом, который определяет AFM-упорядочения в  $d$ - и  $f$ -подсистемах при темпе-



**Рис. 3.** Температурная зависимость величины удельной намагниченности образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ .

ратурах, меньших точек Нееля. Температура Нееля  $f$ -подсистемы  $T_{N2}$  существенно ниже  $T_{N1}$   $d$ -подсистемы, так как обменное взаимодействие  $\text{Sm}^{3+}-\text{O}_2-\text{Sm}^{3+}$  слабее, чем  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_2-\text{Fe}^{3+}$ . Второе слагаемое в (1) описывает взаимодействие DM, величина вклада которого в  $\Delta E$  составляет несколько процентов от значения энергии обменного взаимодействия [19]. Данный вклад определяет величину скаса AFM-упорядоченных магнитных моментов и, как следствие, значение wFM-момента. Третье слагаемое в (1) описывает взаимодействие магнитных моментов  $S_i$  с внешним магнитным полем  $H$ .

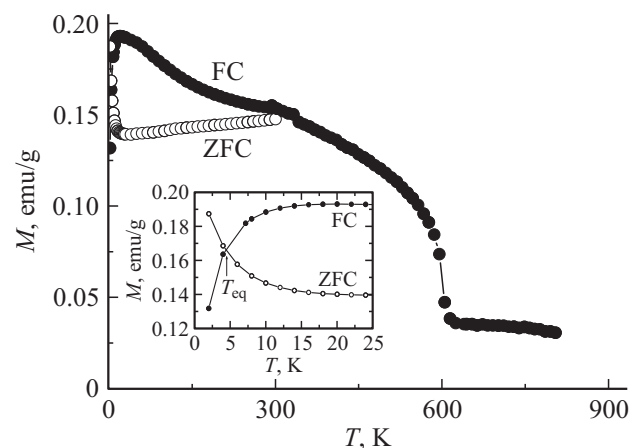
Результаты исследования образцов указывают на наличие в них особенностей магнитных свойств при низких температурах. Обращает на себя внимание нетипичное поведение удельной намагниченности, что выражается в одновременном увеличении абсолютных значений величин удельных остаточных намагниченностей и коэрцитивных полей частных петель гистерезиса с ростом температуры. Можно представить исследуемые образцы состоящими из трех подрешеток — двух магнитных, содержащих катионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также анионной подрешетки, состоящей из ионов  $\text{O}^{2-}$ . Магнитные свойства образцов обусловлены наличием двух взаимодействующих магнитоактивных подрешеток. Упорядочение спинов в подрешетке самария является чувствительным к колебательному тепловому движению ионов. Разрушение AFM-упорядочения в данной подрешетке и переход в парамагнитную фазу происходит при температуре  $\sim 10$  K [22].

Данные измерений подтверждают наличие при низких температурах в BSFO вклада в магнитную структуру как магнитных моментов катионов  $\text{Sm}^{3+}$ , так и результирующего магнитного момента, возникающего вследствие скаса AFM-упорядоченных моментов катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Экспериментальное наблюдение точек спиновой реориентации указывает на преобладающую роль скаса спиновых моментов катионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3). Полученные данные указывают на то, что при низких температурах

wFM-образцов BSFO определяется эффектом нарушения коллинеарности магнитных моментов катионов в обеих ( $d$ - и  $f$ -) подсистемах. При температурах, больших комнатной, тепловое движение разрушает AFM-порядок спиновых моментов катионов  $\text{Sm}^{3+}$ , и имеет место скас магнитных моментов только в  $d$ -подсистеме.

Выявлен рост абсолютных величин коэрцитивных полей и остаточных удельных намагниченностей при всех замещениях по отношению к исходной матрице (BFO). Величины намагниченностей, измеренных в поле 5.5 T, достигают близких значений для разных структурных фаз, что свидетельствует в пользу вывода об одинаковой природе установления магнитного упорядочения в них. Следует отметить, что при всех режимах исследования не были достигнуты состояния насыщения намагниченности, что подтверждает наличие сосуществования разных механизмов магнитного упорядочения и дальнего AFM-порядка в образцах. С учетом ограничений, накладываемых симметрией структурных фаз, можно предположить, что при высоких температурах намагниченность составов BSFO определяется скасом магнитной структуры, обусловленным взаимодействием DM.

Результаты измерений намагниченности образцов BSFO подтверждают, что формирование wFM-состояния при низких температурах обусловлено частичной магнитной компенсацией вклада магнитных моментов катионов  $d$ -подсистемы и AFM-упорядоченных по отношению к ним магнитных моментов катионов  $f$ -подсистемы. При комнатной температуре эти соединения содержат наряду с AFM-упорядочением FM-фазу. Сосуществование и конкуренция вкладов данных спин-упорядоченных структур определяют форму и количественные значения магнитных характеристик, изображенных на рис. 2, 3, 4. Ион  $\text{Sm}^{3+}$  находится в магнитном поле, которое формируется в результате наложения внешнего поля и поля магнитного обменного взаимодействия  $d$ -подсистемы. Возможной причиной сложного поведения намагниченности в BSFO является конкуренция FM- и AFM-вкладов



**Рис. 4.** Температурная зависимость величины удельной намагниченности образца  $\text{Bi}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{FeO}_3$ .

вследствие фрустрации обменных взаимодействий между магнитоактивными подсистемами.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости величин удельных намагниченностей, измеренных в интервале от 2 до 850 К. В области низких температур измерения выполнены в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC — zero field cooled) и во внешнем магнитном поле (FC — field cooled), величина которого составляла 0.1 Т. Для составов с  $0.05 < x < 0.20$  получены типичные для подобных материалов зависимости. Анализ полученных результатов позволяет выделить на зависимостях  $M(T)$  характерные температуры ( $T_b$ ,  $T_{sr}$ ,  $T_N$ ,  $T_{FM}$ ), представленные на рис. 3. Общим для всех зависимостей является наличие так называемой точки бифуркации (расщепления) кривых ZFC и FC при температуре  $T_b$ . С ростом температуры наблюдаются спин-реориентационные переходы при температурах  $T_{sr}$ . Можно отметить отличие (до 28% при  $x = 0.10$ ) величин  $T_{sr}(ZFC)$  и  $T_{sr}(FC)$ , измеренных при соответствующих режимах. Ниже точек бифуркации образцы обладают ФМ-свойствами, что подтверждается формой открытых петель магнитного гистерезиса. Отсутствие резко выраженных максимумов на кривых, измеренных в режиме ZFC, ниже  $T_b$  подтверждает предположение о наличии по меньшей мере двух конкурирующих механизмов магнитного упорядочения, а ее линейный рост с увеличением концентрации замещающих катионов указывает на их роль в индуцировании AFM–FM перехода. Изображенное на вставке рис. 4 обозначение  $T_{eq}$  соответствует температуре 4.4 К, при которой значения намагниченностей, измеренных в режимах ZFC и FC, одинаковы.

Аномальное поведение намагниченности, обнаруженное в образце с замещением 25% катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , указывает на определяющую роль катионов  $\text{Sm}^{3+}$  в формировании магнитного состояния в низкотемпературном ( $T < 10$  К) пределе. В интервале от 2 до 300 К кривые  $M(T)$ , измеренные в FC- и ZFC-режимах, изменяются практически в „противофазе“. Охлаждение в отсутствие внешнего поля приводит к тому, что собственные магнитные моменты катионов  $\text{Sm}^{3+}$  усиливают результирующую намагниченность. В режиме FC спиновая структура  $f$ -подсистемы одновременно взаимодействует с внешним магнитным полем и внутренним полем обменного взаимодействия  $d$ -подсистемы, что приводит к ослаблению результирующей намагниченности. При увеличении содержания катионов  $\text{Sm}^{3+}$  средний эффективный радиус катиона в  $f$ -подсистеме уменьшается, что подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа, а также данные, полученные при теоретическом исследовании эволюции структурных превращений [23]. С повышением концентрации катионов  $\text{Sm}^{3+}$  расстояния  $\text{Sm}-\text{O}$  и  $\text{Fe}-\text{O}$  становятся короче, что усиливает обменные взаимодействия  $\text{Sm}-\text{Sm}$  и  $\text{Fe}-\text{Sm}$  и приводит к увеличению намагниченности. При этом также происходит изменение величин углов  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ , которые определяют интенсивность косвенного (через анионы кислорода)

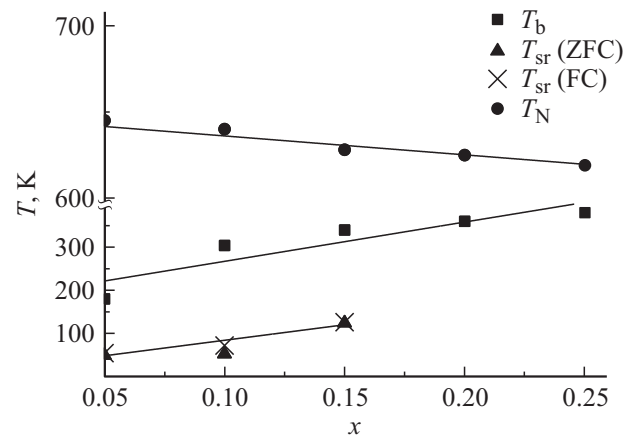


Рис. 5. Концентрационные зависимости величин характерных температур образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ .

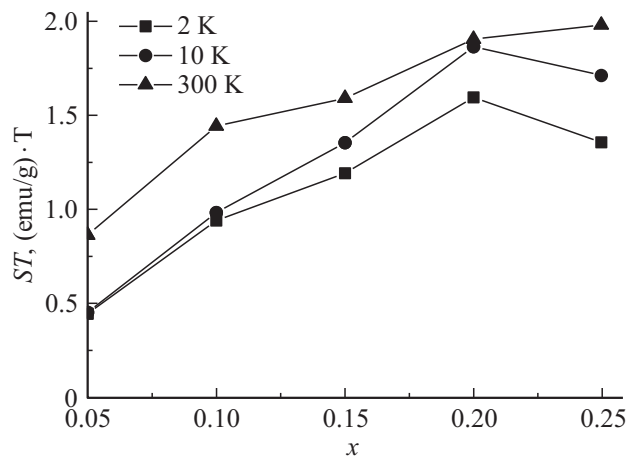
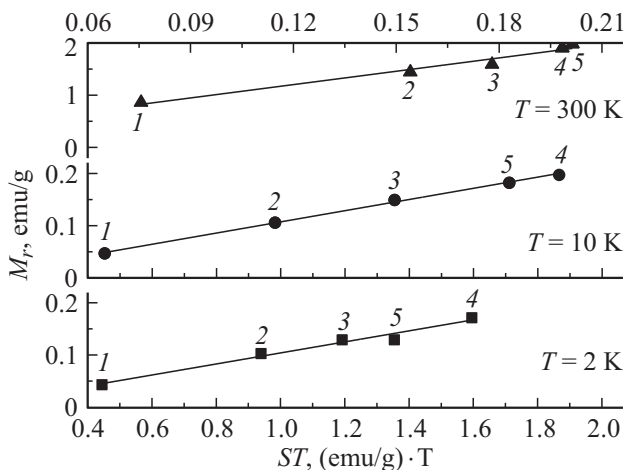


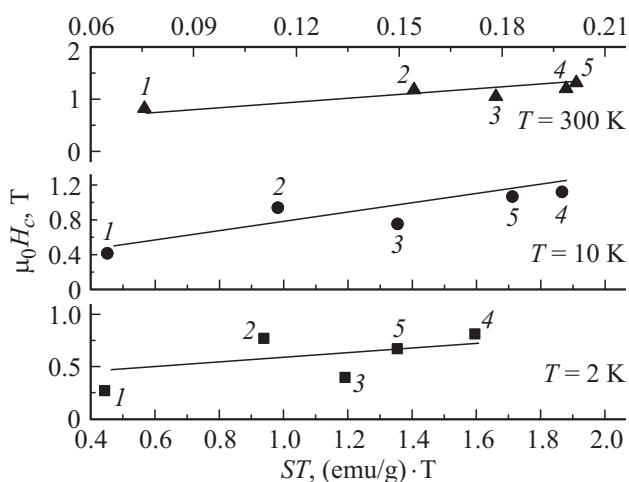
Рис. 6. Концентрационные зависимости величин площадей петель гистерезиса образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  при температурах 2, 10 и 300 К.

обменного взаимодействия катионов железа. Монотонное снижение значений температур Нееля, представленное на рис. 5, может быть объяснено тем, что величина  $T_N$  прямо пропорциональна косинусу угла валентной связи [24]. Величины углов  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  убывают с ростом содержания замещающих катионов, что приводит к практически линейному уменьшению  $T_N$  с ростом степени замещения. Снижение величин  $T_N$  в составах BSFO с  $0.10 < x < 0.20$  наблюдалось при исследованиях температурных зависимостей теплоемкости [25].

Величина работы, затрачиваемой на перемагничивание вещества, определяется потерями энергии, расходуемой на смещение доменных границ и ориентирование по полю спиновых магнитных моментов. Поэтому логично предположить наличие взаимосвязи параметра „Hysteresis Loss“ (HL) с величинами коэрцитивных сил и остаточных намагниченностей. Результаты исследования потерь, затрачиваемых на перемагничивание, которые пропорциональны площади  $S$  (emu/g) · Т, ограниченной



**Рис. 7.** Корреляция величин остаточных удельных намагниченностей образцов со значениями потерь, затрачиваемых на перемагничивание образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  при температурах 2, 10 и 300 К (цифры 1–5 соответствуют концентрациям  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ).

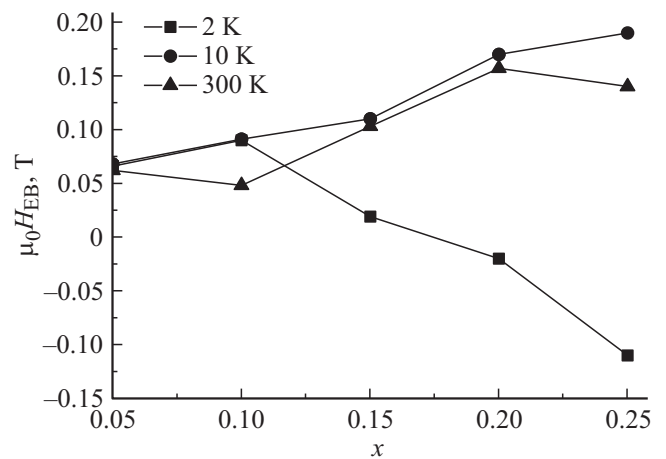


**Рис. 8.** Корреляция величин коэрцитивных полей со значениями потерь, затрачиваемых на перемагничивание образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  при температурах 2, 10 и 300 К (цифры 1–5 соответствуют концентрациям  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ).

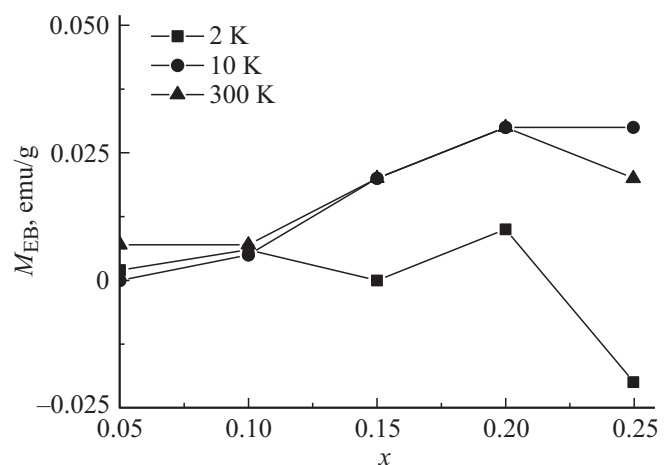
кривой петли гистерезиса, позволяют сделать вывод о высокой степени корреляции между величиной остаточной удельной намагниченности и значениями НЛ, что выявлено у образцов всех исследуемых составов. Данные, представленные на рис. 2 и 6, указывают на высокую степень качественного подобия соответствующих зависимостей. Результаты, приведенные на рис. 7 и 8, подтверждают наличие корреляций для пар свойств „ $M_r$ –НЛ“ и „ $\mu_0 H_c$ –НЛ“. В целом для значений  $\mu_0 H_c$  характерен большой разброс по величине, однако, наиболее адекватной также представляется линейная интерполяция зависимостей.

Анализ экспериментальных данных показал, что петли гистерезиса испытывают сдвиги, т.е. являются несим-

метричными относительно начала отсчета. Это дает основание предположить наличие в данной системе эффекта обменного смещения (exchange bias effect) [26]. Абсолютную величину этого эффекта можно определить как разность модулей значений отрицательного ( $-\mu_0 H_{c1}$ ) и положительного ( $\mu_0 H_{c2}$ ) коэрцитивных полей, т.е.  $\mu_0 H_{\text{EB}} = \mu_0 (|H_{c1}| - |H_{c2}|)$ . Как видно на рис. 9 и 10, величина данного эффекта зависит от концентрации катионов  $\text{Sm}^{3+}$  и обладает выраженной температурной зависимостью, принимая в области низких температур отрицательные значения. Учитывая наличие сдвига, в качестве коэрцитивных полей частных петель гистерезиса принимали величины  $\mu_0 H_{\text{EB}} = \mu_0 (|H_{c1}| - |H_{c2}|)/2$  [26]. Величины эффектов сдвигов соответствующих ( $M_{r1} > 0, M_{r2} < 0$ ) значений модулей остаточных намагниченностей  $M_{\text{EB}} = (|M_{r1}| - |M_{r2}|)$  имеют подобный характер поведения концентрационных зависимостей, но их абсолютные значения на порядок меньше по отношению



**Рис. 9.** Концентрационные зависимости величин сдвигов коэрцитивных полей образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  при температурах 2, 10 и 300 К.



**Рис. 10.** Концентрационные зависимости величин сдвигов остаточных удельных намагниченностей образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  при температурах 2, 10 и 300 К.

к величинам  $\mu_0 H_{EB}$ , поэтому в качестве  $M_r$  принимали значения  $M_{r1}$ .

Такое поведение  $\mu_0 H_c$  и  $M_r$  характерно для двухфазных (в общем случае многофазных) систем с конкурирующими вкладками в результирующую намагниченность. В образцах  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$  в качестве таких систем можно рассмотреть две магнитоактивные  $d$ - и  $f$ -подсистемы. Антиферромагнитное по отношению к  $d$ -подсистеме упорядочение спиновых магнитных моментов  $f$ -подсистемы разрушается уже при температурах, больших 10 К. Согласно данным, приведенным в работе [27], результирующий магнитный момент катионов  $Sm^{3+}$  в ортоферрите самария направлен против результирующего магнитного момента катионов  $Fe^{3+}$ , поэтому при взаимодействии данных спиновых подсистем суммарная намагниченность в BSFO при низких температурах уменьшается. Внешнее магнитное поле оказывает влияние на характер и интенсивность магнитных взаимодействий и в области высоких полей обеспечивает большой рост величин намагниченностей образцов при низких температурах.

Анализ полученных результатов, а также подобных данных [23–26] дает основание предполагать наличие взаимосвязей магнитных характеристик с микроструктурой образцов, которая существенно определяется составом, методами и условиями синтеза. Данные взаимосвязи представляют практический интерес в связи с возможностью их использования при синтезе и исследованиях физических свойств материалов.

#### 4. Заключение

В работе исследовано поведение магнитных характеристик образцов  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$ ), синтезированных методом холодного прессования под высоким давлением. Экспериментально восстановлены температурные и магнитопольевые зависимости величин удельных намагниченностей. Выявлено наличие эффекта обменного смещения, абсолютная величина которого возрастает с повышением концентрации катионов  $Sm^{3+}$ . Аномальное повышение коэрцитивности и остаточной намагниченности образцов при температурах выше комнатной может быть использовано в устройствах носителей информации.

#### Список литературы

- [1] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [2] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. *УФН* **137**, 415 (1982).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [4] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Physica B* **180/181**, 117 (1992).
- [5] D.C. Arnold. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Contr.* **62**, 1, 262 (2015).
- [6] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak, B. Ploss. *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* **8**, 5, 1246 (2011).
- [7] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, I. Sterianou. *J. Mater. Sci.* **44**, 5102 (2009).
- [8] A.I. Iorgu, F. Maxim, C. Matei, L.P. Ferreira, P. Ferreira, M.M. Cruz, D. Berger. *J. All. Comp.* **629**, 62 (2015).
- [9] A. Hussain, X. Xu, G. Yuan, Y. Wang, Y. Yang, J. Yin, J. Liu, Z. Liu. *Chin. Sci. Bull.* **59**, 36, 5161 (2014).
- [10] V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, V.V. Shvartsman, A. Kholkin. *Scripta Mater.* **62**, 238. (2010).
- [11] Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak. *J. All. Comp.* **527**, 157 (2012).
- [12] H. Singh, K.L. Yadav. *Ceram. Int.* **41**, 8, 9285 (2015).
- [13] J. Walker, P. Bryant, V. Kurusingal, C. Sorrell, D. Kuscer, G. Drazic, A. Bencan, V. Nagarajan, T. Rojac. *Acta Mater.* **83**, 149 (2015).
- [14] H. Dai, Z. Chen, T. Li, Y. Li. *J. Rare Earth.* **30**, 11, 1123 (2012).
- [15] M. Khodabakhsh, C. Sen, H. Khassaf, M.A. Gulgun, I.B. Misirlioglu. *J. All. Comp.* **604**, 117 (2014).
- [16] A. Mukherjee, S. Basu, P.K. Manna, S.M. Yusuf, M. Pal. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5885 (2014).
- [17] A.F. Ravinski, I.I. Makoed, K. Kokoshkevich, K.I. Yanushkevich, A.I. Galyas, V.V. Triguk. *Inorg. Mater.* **43**, 8, 860 (2007).
- [18] Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, А.Л. Желудкевич, О.В. Игнатенко, М.В. Силибин, В.В. Сиколенко. *ФТТ* **158**, 8, 1537 (2016).
- [19] 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. *Nature Phys.* **10**, 202 (2014).
- [20] I. Dzyaloshinsky. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [21] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [22] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.Н. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [23] И.И. Макоед, А.Ф. Ревинский. *ФТТ* **57**, 9, 1742. (2015).
- [24] A. Bombik, B. Lesniewska, J. Mayer, A.W. Pacyna. *J. Magn. Mater.* **257**, 206 (2003).
- [25] С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, З.М. Омаров, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов. *ФТТ* **58**, 4, 593 (2016).
- [26] S. Giri, M. Patra, S. Majumdar. *J. Phys. Condens. Matter.* **23**, 073201 (2011).
- [27] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117201 (2011).