Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 4, с. 267 – 273 © 2021 г. 25 февраля

Влияние электронной делокализации на поглощение “без отдачи” γ-квантов в варвиките $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$

Ю. В. Князев[+1)], *О. А. Баюков*[+], *М. С. Шустин*[+], *Д. В. Балацкий*[*], *Н. А. Бельская*[×], *С. А. Громилов*[∘], *А. С. Сухих*[∘], *В. В. Руденко*[+], *Н. В. Казак*[+1)]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН”, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия*

[×]*СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 660037 Красноярск, Россия*

[∘]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 25 декабря 2020 г.
После переработки 12 января 2021 г.
Принята к публикации 13 января 2021 г.

Метод мессбауэровской спектроскопии использован для исследования динамических особенностей кристаллической решетки порошка монокристаллов варвикита $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ в температурном интервале 4.2–505 К. По температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра в приближении тонкого поглотителя определена температура Дебая ($\Theta_D = 260$ К). Обнаружено, что в области температур 260−505 К происходит электронная делокализация, которая обусловлена быстрым электронным обменом между соседними катионами Fe^{3+} и Fe^{2+}. В результате образуются катионы железа со смешанной валентностью ($Fe^{2.5+}$). Этот процесс коррелирует с изменением упругих свойств решетки. Такая корреляция приводит к резкому уменьшению эффекта поглощения без отдачи γ-квантов кристаллической решеткой в области 260–400 К.

DOI: 10.31857/S1234567821040091

I. Введение. В первые десятилетия после открытия Р. Мессбауэром эффекта поглощения гамма-квантов без отдачи [1, 2] проводилось большое число экспериментов по изучению динамики кристаллической решетки твердых тел [3–7]. Прямая взаимосвязь фононного спектра вещества и вероятности поглощения без отдачи гамма-квантов кристаллической решеткой описывается моделью Дебая и может быть выражена с помощью известного соотношения [8]:

$$f = \exp\left[-\frac{3}{4}\frac{E_\gamma^2}{Mc^2 k_B \Theta_D}\times \times\left(1+4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x dx}{e^x-1}\right)\right], \quad (1)$$

M – масса атома ^{57}Fe, c – скорость света в вакууме, k_B – постоянная Больцмана, E_γ – энергия гамма-излучения (14.4 кэВ для ^{57}Fe), Θ_D – температура Дебая, $x = h\omega/k_B T$ (h – постоянная Планка, ω – частота упругих колебаний). С учетом того, что в выражение вероятности эффекта входит температура Дебая (Θ_D), мессбауэровская спектроскопия может быть использована для анализа структурных фазовых переходов различного рода.

Наиболее известным примером применения мессбауэровской спектроскопии для анализа локальных динамических процессов является исследование вблизи сегнетоэлектрического перехода в $BaTiO_3$ со структурой перовскита [9]. Было показано, что резкое изменение вероятности процесса без отдачи вблизи температуры фазового перехода происходит в результате небольшого смещения атомов Ti внутри кислородного октаэдра, которое приводит к появлению поперечных фононных мод, энергия которых аномально мала. Рост вероятности возбуждения таких фононных колебаний и приводит к уменьшению вероятности эффекта Мессбауэра [3, 10].

Несколько меньшее распространение получили работы, посвященные изучению явления поглощения без отдачи в области магнитного перехода [11–13]. Благодаря использованию эффекта Мессбауэра в металлическом железе [11] удалось впервые показать, как магнитные взаимодействия между атомами железа приводят к уменьшению среднеквадратичного смещения атомов и резкому увеличению вероятности поглощения без отдачи.

[1)]yuk@iph.krasn.ru; nat@iph.krasn.ru

Несмотря на вышесказанное, в недавней работе [14] авторами было отмечено, что "мессбауэровская спектроскопия на волне развития других методов изучения локальной структуры вещества оказалась незаслуженно забытой при изучении динамических процессов кристаллической решетки в твердом теле". Дальнейшее развитие методики ядерного гамма-резонанса связано с появлением источников синхротронного излучения [15, 16]. Например, неупругое ядерное рассеяние позволяет детально изучить упругие свойства вещества путем прямого измерения фононных спектров [17–19].

В данной работе мы исследовали особенности динамики кристаллической решетки порошка монокристаллов $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ со структурой варвикита методом мессбауэровской спектроскопии в интервале температур 4.2−505 K. Особенностью этого материала является наличие двух кристаллографически неэквивалентных позиций, занятых атомами переходных металлов. Поскольку степень искажения локального окружения в этих позициях различна, их вклады в упругие свойства кристалла могут сильно отличаться.

С прикладной точки зрения исследуемый образец имеет перспективу использования в накопителях энергии. Изучение электрохимических свойств показало высокую эффективность композитов на основе $FeVBO_4$ для применения в качестве анода [20]. В работе [21] проведена характеризация магнитных и электрических свойств монокристаллов с малой степенью замещения $Fe_{1.91}V_{0.09}BO_4$. С помощью мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре обнаружены катионы железа со смешанным зарядовым состоянием $Fe^{2.5+}$, аналогично Fe_2BO_4 [22]. Здесь важно отметить, что незамещенный Fe_2BO_4 изучен достаточно подробно [22–27] и обладает весьма интересными электронными и магнитными свойствами. Ниже $T = 317$ K в Fe_2BO_4 электроны локализуются на катионах железа с формированием двух зарядовых состояний Fe^{3+} и Fe^{2+}. При этом катионы Fe^{2+} предпочитают кристаллографические позиции сжатого октаэдра (M2), а катионы Fe^{3+} располагаются в позициях M1 (рис. 1). Это предпочтение разновалентных катионов к неэквивалентным позициям рассматривается как зарядовое упорядочение [22, 25]. В результате формируется несоразмерная сверхструктура, состоящая из электрических диполей [25, 26]. Поскольку известно, что зарядовое упорядочение при определенных условиях может являться причиной сегнетоэлектричества [28], то динамика кристаллической решетки подобных материалов заслуживает более тщательного исследования.

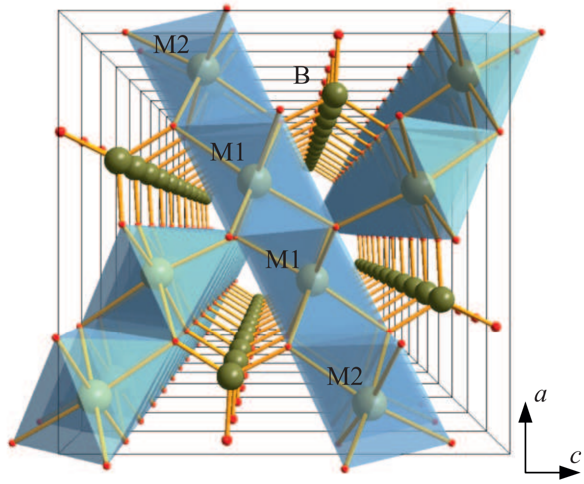

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура варвикита $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ в проекции на *ac*-плоскость. Неэквивалентные кристаллографические узлы M1 и M2 и атомы бора обозначены. Атомы кислорода находятся в вершинах октаэдров

II. Образцы и методы. Монокристаллы варвикита $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ были получены раствор-расплавным методом. Синтез подробно описан в работе [21]. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре *BRUKER* X8 (MoKa-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор ApexII) при температурах 100 и 390 K. Температура образца контролировалась при помощи потокового азотного криостата *Cryostream 800Plus* (*Oxford Cryosystems*). Стратегия съемки состояла из стандартных 0.5° ϕ- и ω-сканов. Сбор первоначальных данных, уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование и введение поправки на поглощение были выполнены в пакете программ *Bruker Apex*2 V.2013.6-2 (*Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA*). Полученный массив данных обрабатывался в программе Olex2 v.1.2.10 [29] с использованием SHELXT 2014/5 [30] для расшифровки и SHELXL 2018/3 [30] для уточнения кристаллической структуры.

Мессбауэровские спектры измерены на порошке монокристаллов варвикита $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ с плотностью 7–10 мг/см^2 по содержанию железа. Измерения в интервале 4.2–300 K выполнены на спектрометре МС-1104Ем (НИИ физики ЮФУ) в геометрии пропускания с радиоактивным источником ^{57}Co(Rh) (АО "Ритверц") с использованием криостата *CFSG-311-MESS* с образцом в обменном газе на базе криорефрижератора замкнутого цикла Гиффорда–

МакМагона. Съемка мессбауэровских спектров в высокотемпературной области (350–505 K) выполнена на спектрометре *Wissel MB*-550 (Германия), в геометрии пропускания с источником γ-излучения ^{57}Co(Rh). В качестве нагревательного элемента выступала печь *Wissel MBF*-1100. Контроль температуры осуществлялся с помощью контроллера *TR*-55. Запрессованный образец помещался между двумя керамическими пластинами (BN) и располагался в стеклянной трубке печи.

Обработка спектров была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образце с помощью расчета распределений вероятностей квадрупольных расщеплений и сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр. На следующем этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении. Величины химических сдвигов приведены относительно металлического железа (αFe).

III. Результаты. Кристаллическая решетка образца показана на рис. 1. Параметры решетки и объем элементарной ячейки приведены в табл. 1. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджской базе структурных данных (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures), номера CCDC 2051305 (100 K) и CCDC 2051306 (390 K). Здесь отметим, что $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ не испытывает структурных переходов, и ромбическая симметрия (пространственная группа *Pnma*(62)) сохраняется в интервале 390–100 K. Уточнение заселенностей показало, что узлы M1 и M2 совместно заняты катионами железа и ванадия в следующих соотношениях: M1(0.87Fe+0.13V) и M2(0.88Fe+0.12V).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки монокристалла $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ при температурах 100 и 390 K

T, K	100	390
a, Å	9.2410 (11)	9.255 (10)
b, Å	3.1672 (3)	3.1786 (14)
c, Å	9.3833 (12)	9.401 (4)
V, Å^3	274.63 (5)	276.6 (2)
Пространственная группа	*Pnma*	*Pnma*
Z	4	4

Мессбауэровские спектры $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$, полученные в интервале 4.2–505 K, показаны на рис. 2. Измерения в широком интервале температур позволяют исследовать динамику кристаллической решетки. Однако сначала рассмотрим некоторые аспекты тонкой структуры образца.

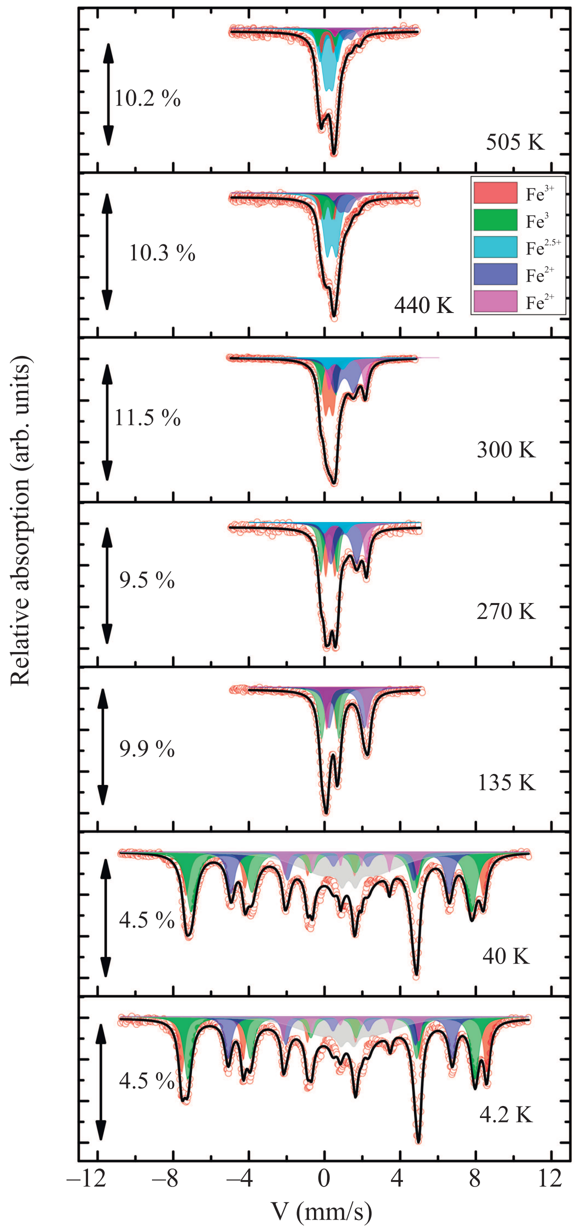

Рис. 2. (Цветной онлайн) Мессбауэовские спектры $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ в интервале 4.2–505 K. Кружками показаны экспериментальные данные. Сплошной линией показан результат обработки спектров

Зеемановские секстеты, обусловленные магнитным упорядочением, сохраняются в интервале 4.2–125 K. Это согласуется с температурой ферримагнитного упорядочения (T_N = 130 K), определенной по данным магнитометрических измерений [21]. При T = 4.2 K спектр состоит из четырех секстетов, попарно относящихся к двух- ($IS \approx 1.2$ мм/с) и трехвалентным катионам железа ($IS \approx 0.5$ мм/с), занимающих две кристаллографически неэквивалентные позиции [31]. Кроме этого, наблюдается секстет двухвалентного железа с сильно уширенными линиями и низкой величиной сверхтонкого поля $H_{hf} = 140$ кЭ. Подобное значение сверхтонкого поля наблюдалось в незамещенном Fe_2BO_4 [22, 32]. Состояние железа с такой низкой величиной сверхтонкого поля может быть как проявлением сильных ковалентных эффектов [33], так и следствием геометрической фрустрации, которой сильно подвержена структура варвикита [34]. Фрустрация является свойством самой кристаллической структуры варвикита и может приводить к потере дальнего магнитного порядка при определенных условиях [31, 35].

Далее мы сосредоточимся на взаимосвязи зарядовой и колебательной подсистем $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$. Выше 135 K вид мессбауэровских спектров указывает на парамагнитное состояние вещества. В интервале 135–260 K спектры состоят из четырех дублетов, которые по величине химического сдвига соответствуют двух- и трехвалентным катионам железа в октаэдрическом кислородном окружении. Дальнейший рост температуры приводит к возникновению состояния железа со смешанной валентностью $Fe^{2.5+}$ ($IS \approx 0.5$–0.7 мм/с). Это объясняется коллективизацией электрона между двумя соседними катионами железа в позициях M1 и M2. По нашим данным, такое состояние существует во всем интервале температур выше 260 K. Если сравнивать это явление с переходом Вервея в магнетите [36] и с "зарядовым упорядочением" в Fe_2BO_4 [22, 32], то можно отметить, что переход Вервея и "зарядовое упорядочение" в Fe_2BO_4 сопровождаются аномалиями электропроводности, что в замещенном варвиките не было обнаружено [21].

Площадь спектра при данной температуре эквивалентна величине эффекта Мессбауэра, поэтому для оценки ее величины использовано интегрирование накопленного сигнала резонансных γ-квантов по всем каналам анализатора мессбауэровского спектрометра с учетом спектрального фона. Нормируя полученные значения на значение площади при 4.2 K (A_0), мы получили температурную зависимость относительной величины эффекта A/A_0, которая показана в виде кружков на рис. 3. Логарифмируя выражение (1) в области температур $T > \Theta_D/2$, получаем выражение для определения температуры Дебая [37, 7, 38]:

$$\frac{d\ln f}{dT} \propto \frac{d\ln A}{dT} = -\frac{3E_\gamma^2}{Mc^2 k_B \Theta_D^2}. \tag{2}$$

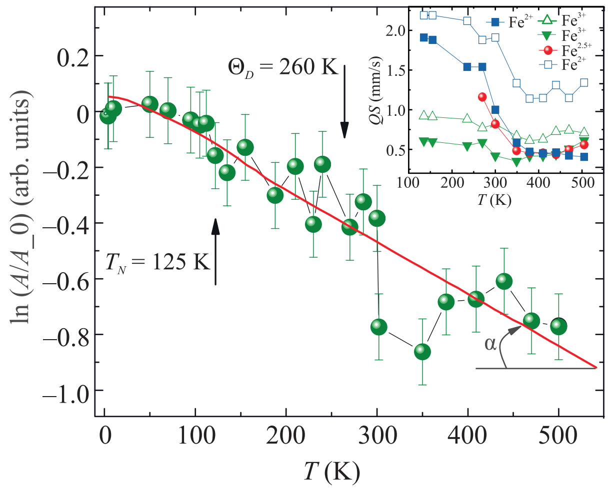

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра в логарифмическом масштабе. Сплошная линия показывает зависимость в соответствии с моделью Дебая. Значение Θ_D определено по углу наклона сплошной линии $\mathrm{tg}(\alpha) = \frac{d\ln A}{dT} = 0.00201$. На вставке показана температурная зависимость квадрупольного расщепления спектральных компонент

Тогда температура Дебая, полученная согласно (2), составляет $\Theta_D = 260$ K. Эта величина несколько меньше Θ_D для других кристаллов со структурой варвикита [39, 40]. Таким образом, происходит некоторое "размягчение" решетки, в отличие, например, от замещения Se атомами серы в $FeSe_{0.91}S_{0.09}$, которое привело к двукратному росту Θ_D [41].

Используя значение Θ_D, можно оценить некоторые параметры, характеризующие упругие свойства кристалла. Так, по определению Θ_D максимальная частота фононных колебаний составляет $\omega_m = k_B\Theta_D/h = 3.62 \cdot 10^{13}$ Гц. Оценка скорости упругих колебаний в среде, V_m, может быть выполнена с помощью выражения $\Theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3q}{4\pi}\frac{N_A\rho}{M}\right]^{1/3} \cdot V_m$ [42]. Здесь q – количество атомов в элементарной химической формуле (для $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ $q = 7$), N_A – постоянная Авогадро, ρ – плотность среды (для $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ по данным рентгеновской дифракции $\rho = 4.448$ г/см^3), M – молярная масса (186 г/моль). Для рассматриваемого образца скорость распространения упругих колебаний составляет 1880 м/с, что несколько меньше, чем в веществах с ромбической кристаллической решеткой [42].

В высокотемпературной области наблюдается сильное уменьшение поглощения без отдачи с дальнейшим возвращением на линейную зависимость. Этот процесс проявляется в области 260–505 K и может быть разделен на два температурных интервала: 1) 260–400 K, когда степень делокализации электрона растет медленно, и коррелирует с поведением зависимости $QS(\mathrm{T})$, показанной на вставке к рис. 3; 2) 400–505 K с резким ростом степени делокализации общего для атомов железа электрона. Это хорошо иллюстрируется температурной зависимостью заселенности компонент спектров с разными зарядовыми состояниями на рис. 4.

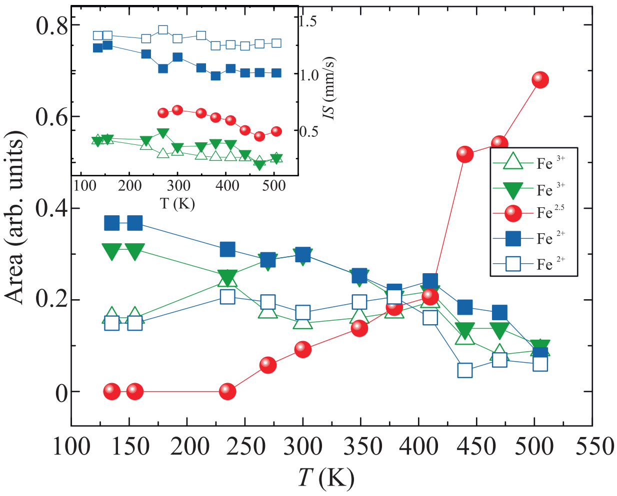

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость заселенности зарядовых состояний катионов железа в $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$. На вставке показана температурная зависимость изомерного сдвига спектральных компонент

В первом интервале наблюдается существенное отклонение зависимости $\ln(A/A_0)(T)$ от линейной, предсказываемой в рамках модели Дебая. Подобное поведение величины эффекта Мессбауэра характерно для сегнетоэлектриков в области сегнетоэлектрического перехода вследствие появления мягких фононных мод и ангармонизма колебаний атомов в решетке [9, 14]. Поскольку в $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ структурный переход в интервале 100–390 K не наблюдается, то причиной резкого уменьшения вероятности поглощения без отдачи γ-квантов, возможно, является сильная связь электронной и фононной подсистем. По всей видимости, в этой области происходит перестройка спектра колебательных мод совместно с изменением электронной структуры при коллективизации электронов и образования состояний $Fe^{2.5+}$.

Во втором выделенном интервале соответствие между экспериментальной и теоретической зависимостями поглощения без отдачи восстанавливается. По всей видимости, в этом интервале происходит возбуждение всех колебательных мод в системе. Это позволяет предположить, что существенные отклонения зависимости $\ln(A/A_0)(T)$ от линейной при температурах 260–400 K связаны с перестройкой колебательных спектров. Качественное понимание особенностей перестройки фононных спектров можно получить, аппроксимируя различные температурные области интервала 260–505 K линейными зависимостями, которые бы характеризовали упругие параметры системы на каждом интервале. В таком подходе, увеличение угла наклона (α) функции $\ln(A/A_0)(T)$ в области 260–400 K указывает на уменьшение жесткости решетки. Таким образом, вклад быстрого электронного обмена имеет признаки фазового перехода без изменения симметрии решетки и требует дополнительного изучения. По всей видимости, электронная делокализация приводит к увеличению заселенности низкоэнергетических фононных мод, которые определяют упругие свойства решетки на этом интервале.

Отметим, что в процессе взаимной перестройки электронной структуры и колебательных характеристик в температурном интервале 260–505 K возможно влияние электронной и фононной подсистем друг на друга. С одной стороны, делокализация электрона может приводить к изменению упругих свойств решетки. С другой стороны, колебания (в том числе ангармонические) катионов могут приводить к выравниванию энергий электрона на соседних катионах и способствовать коллективизации электронов.

IV. Заключение. Таким образом, по данным мессбауэровской спектроскопии определена температура Дебая для монокристаллов $Fe_{1.75}V_{0.25}BO_4$ $\Theta_D = 260$ K. Наблюдаемое увеличение степени делокализации электрона между соседними катионами железа, вероятно, связано с температурным уменьшением порога возбуждения быстрого электронного обмена. Обнаруженная взаимосвязь электронной и колебательной подсистем может быть обусловлена, как изменением упругих связей пар катионов железа при обобществлении электрона, так и сильным электрон-фононным взаимодействием в системе. В первом случае изменение спектра фононных мод происходит исключительно за счет особенностей локализованных электронных состояний, чего, как уже было отмечено, не наблюдалось, тогда как второй случай затрагивает зонные состояния электронов и, как ожидается, должен приводить к модификации проводящих свойств соединения. Поэтому мы считаем, что сильная связь электронной и фононной подсистем в интервале температур $T = 260{-}400$ K обусловлена изменением упругих свойств решетки, вследствие делокализации электронов. Отметим, что возможно и обратное влияние:

возбужденные колебания в решетке (в том числе ангармонические) могут способствовать уменьшению энергетического барьера между разными электронными состояниями и выравниванию энергий двух соседних узлов и, как следствие, коллективизации электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-2339.2020.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ-20-02-00559-а).

---

1. R. L. Mössbauer, Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
2. R. L. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
3. Č. Muzikář, V. Janovec, and V. Dvořák, Physica Status Solidi B. Basic Solid State Physics **3**, K9 (1963).
4. V. A. Bokov and V. P. Romanov, and V. V. Chekin, Fizika Tverdogo Tela **7**, 1886 (1965).
5. V. Chekin, V. Romanov, B. Verkin, and V. Bokov, Pis'ma v ZhETF **2**, 186 (1965).
6. T. Kobayashi and K. Fukumura, Nuclear Instruments and Methods **180**, 549 (1981).
7. R. D. Ernst, D. R. Wilson, and R. Herber, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1646 (1984).
8. M. Eibschüutz, S. Shtrikman, and D. Treves, Phys. Rev. **156**, 562 (1967).
9. V. Bhide and M. Multani, Physical Review **139**, A1983 (1965).
10. A. Jain, S. Shringi, and M. Sharma, Phys. Rev. B **2**, 2756 (1970).
11. B. Kolk, A. Bleloch, and D. Hall, Hyperfine Interactions **29**, 1377 (1986).
12. J. Fontcuberta, Physica Status Solidi (b) **139**, 379 (1987).
13. K. Sharma, V. R. Reddy, A. Gupta, S. Kaushik, and V. Siruguri, J. Phys. Condens. Matter **24**, 376001 (2012).
14. M. Podgórna, J. Żukrowski, I. Jankowska-Sumara, A. Majchrowski, and K. Berent, Physica Status Solidi (b) **254**, 1700137 (2017).
15. I. S. Lyubutin, S. Starchikov, A. G. Gavriliuk, I. Troyan, Y. A. Nikiforova, A. Ivanova, A. Chumakov, and R. Rüffer, JETP Lett. **105**, 26 (2017).
16. Y. V. Knyazev, A. Chumakov, A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, S. S. Yakushkin, V. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, JETP Lett. **110**, 613 (2019).
17. V. Belyakov, Pis'ma v ZhETF **67**, 9 (1998).
18. A. Chumakov, A. Barla, R. Rüffer, J. Metge, H. Grünsteudel, H. Grünsteudel, J. Plessel, H. Winkelmann, and M. Abd-Elmeguid, Phys. Rev. B **58**, 254 (1998).
19. R. Pradip, P. Piekarz, D. G. Merkel, J. Kalt, O. Waller, A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. M. Oleś, K. Parlinski, T. Baumbach, and S. Stankov, Nanoscale **11**, 10968 (2019).
20. M. Dong, Q. Kuang, X. Zeng, L. Chen, J. Zhu, Q. Fan, Y. Dong, and Y. Zhao, J. Alloys Compd. **812**, 152165 (2020).
21. A. Balaev, O. Bayukov, A. Vasilev, D. Velikanov, N. Ivanova, N. Kazak, S. Ovchinnikov, M. Abd-Elmigid, and V. Rudenko, ZhETF **124**, 1103 (2003).
22. A. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, T. Bakas, and G. Kallias, J. Phys. Condens. Matter **12**, 177 (2000).
23. N. Suda, K. Kohn, and S. Nakamura, Ferroelectrics **286**, 155 (2003).
24. M. Sánchez-Andújar, J. Mira, B. Rivas-Murias, S. Yáñez-Vilar, N. Biskup, J. Rivas, and M. A. Señarís-Rodríguez, IEEE Transactions on Magnetics **44**, 2989 (2008).
25. M. Angst, P. Khalifah, R. Hermann, H. Xiang, M.-H. Whangbo, V. Varadarajan, J. W. Brill, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **99**, 086403 (2007).
26. S. Bland, M. Angst, S. Adiga, V. Scagnoli, R. Johnson, J. Herrero-Martin, and P. Hatton, Phys. Rev. B **82**, 115110 (2010).
27. H. Yang, H. Tian, Y. Song, Y. Qin, Y. Zhao, C. Ma, and J. Li, Phys. Rev. Lett. **106**, 016406 (2011).
28. J. van Den Brink and D. I. Khomskii, J. Phys. Condens. Matter **20**, 434217 (2008).
29. O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard, and H. Puschmann, J. Appl. Crystallogr. **42**, 339 (2009).
30. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A **71**, 3 (2015).
31. I. Lyubutin, N. Y. Korotkov, K. Frolov, N. Kazak, M. Platunov, Y. V. Knyazev, L. Bezmaternykh, S. Ovchinnikov, A. Arauzo, and J. Bartolomé, J. Alloys Compd. **642**, 204 (2015).
32. A. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, and T. Bakas, Hyperfine Interactions **126**, 319 (2000).
33. G. Abramova, Y. Knyazev, O. Bayukov, and S. Kubrin, Fizika Tverdogo Tela **63**, 69 (2021).
34. A. Akrap, M. Angst, P. Khalifah, D. Mandrus, B. C. Sales, and L. Forró, Phys. Rev. B **82**, 165106 (2010).
35. Y. V. Knyazev, N. Kazak, M. Platunov, N. Ivanova, L. Bezmaternykh, A. Arauzo, J. Bartolomé, and S. Ovchinnikov, J. Alloys Compd. **642**, 232 (2015).
36. E. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
37. R. H. Herber and D. Johnson, Inorg. Chem. **18**, 2786 (1979).

38. R. Giovanelli and A. Orefice, Phys. Lett. A **298**, 279 (2002).
39. M. Continentino, A. Pedreira, R. Guimaraes, M. Mir, J. Fernandes, R. Freitas, and L. Ghivelder, Phys. Rev. B **64**, 014406 (2001).
40. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Y. V. Knyazev, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov, A. D. Vasiliev, L. N. Bezmaternykh, V. I. Nizhankovskii, S. Y. Gavrilkin, K. V. Lamonova, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater. **393**, 316 (2015).
41. K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, D. A. Chareev, and M. Abdel-Hafiez, JETP Lett. **110**, 562 (2019).
42. O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).