Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 2, с. 89 – 95 © 2021 г. 25 июля

Спин-флоп переход в пироборате $Co_2B_2O_5$

Н. В. Казак[+1)], *Н. А. Бельская*[+*], *Е. М. Мошкина*[+], *Л. А. Соловьев*[×], *Е. В. Еремин*[+*○], *С. Ю. Гаврилкин*[∇], *С. Г. Овчинников*[+○]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева, 660037 Красноярск, Россия*

[×]*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[○]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[∇]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 июня 2021 г.
После переработки 22 июня 2021 г.
Принята к публикации 22 июня 2021 г.

Монокристаллы кобальтового пиробората $Co_2B_2O_5$ получены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Измерения порошковой рентгеновской дифракци выявили триклинную симметрию $P\overline{1}$ с параметрами решетки $a = 3.1666(7)$ Å, $b = 6.1543(6)$ Å, $c = 9.2785(12)$ Å, $\alpha = 104.240(5)^\circ$, $\beta = 90.841(14)^\circ$, $\gamma = 92.064(16)^\circ$, $V = 175.10(5)$ Å^3. Магнитные свойства изучены в интервале температур 4.2–300 K и магнитных полях до 90 кЭ путем измерения статической намагниченности и молярной теплоемкости. Обнаружен переход в антиферромагнитное состояние, $T_N = 45$ K. В сильных магнитных полях образец испытывает спин-флоп переход.

DOI: 10.31857/S123456782114007X

Введение. В последенее время бораты и оксибораты переходных металлов активно иссследуются на предмет использования в качестве источников Li- (*LIBs*) и Na- (*SIBs*) ионных батарей [1, 2, 3]. Многообразие полианионных комплексов, построенных из плоскотреугольных $(BO_3)^{3-}$ и/или тетраэдрических $(BO_4)^{5-}$ групп, открывает возможность получения новых материалов, обладащих неординарными магнитными, оптическими, магнито-оптическими и магнито-электрическими свойствами. Наиболее изученными являются бораты со структурами кальцита $Me^{3+}BO_3$ [4–6], варвикита $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$ [7–10], людвигита $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ [11-14] и хантита $Me_4^{3+}(BO_3)_4$ [15–17], где Me^{2+}, $Me^{3+} = 3d$ и $4f$ ионы. Магнитные трансформации, связанные с упорядочением различных спиновых подсистем, структурные и электронные переходы, сопровождающиеся зарядовым упорядочением, спин-переориентационные переходы, вызванные проявлением сильной магнитокристаллической анизотропии, а также эффекты фрустраций магнитных взаимодействий широко исследовались в данных материалах на протяжении нескольких десятилетий.

Вместе с тем, пиробораты с общей формулой $Me_2^{2+}B_2O_5$ исследованы гораздо хуже. Источниками магнетизма в данных материалах являются двухвалентные ионы переходных металлов. На сегодняшний день получены и частично изучены пиробораты на основе Mn [18, 19], Co [19] и Fe [20, 21]. Установлено, что гомометаллические пиробораты $Mn_2B_2O_5$, $Co_2B_2O_5$ и $Fe_2B_2O_5$ являются низкотемпературными антиферромагнетиками, с температурами Нееля $T_N = 24, 45$ и 70 K, соответственно. Пиробораты кристаллизуются в триклинной симметрии $P\overline{1}$. Металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2 (позиции 2i по Вайкоффу), находящиеся в центре кислородных октаэдров (рис. 1). Через общие ребра октаэдры объединяются в ряд M1-M2-M2-M1 и распространяются вдоль короткого кристаллографического направления, формируя ленты. Ленты объединяются в трехмерный каркас посредством тригональных групп $B1O_3$ и $B2O_3$, конденсированных в полианионный комплекс $(B_2O_5)^{4-}$.

С точки зрения магнетизма, наиболее изученным является марганцевый пироборат. В $Mn_2B_2O_5$ полевая зависимость намагниченности $M(H)$ демонстрирует каскад спин-переориентационных переходов в

1)e-mail: nat@iph.krasn.ru

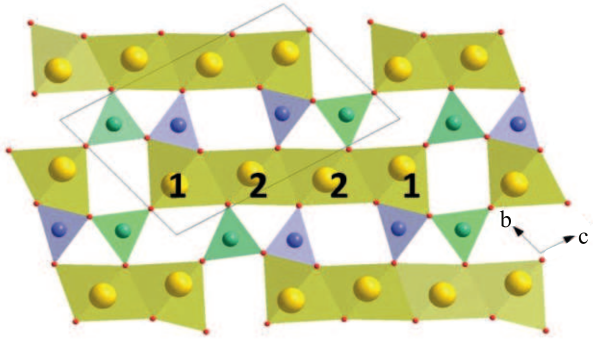

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура пиробората $Co_2B_2O_5$. Цифрами показаны кристаллографически неэквивалентные позиции кобальта. Зеленые и синие треугольники показывают неэквивалентные позиции бора B1 и B2

интервале полей 20–50 кЭ. Низкополевой спин-флоп переход ($H_{sf} = 25$ кЭ) был приписан переориентации магнитных моментов Mn^{2+} по всему объему. Спиновая конфигурация $Mn_2B_2O_5$, предложенная на основе расчета распределения электронной плотности с помощью метода максимальной энтропии [22], показала распределение электронной плотности в областях между лентами. Согласно предложенной модели, все копланарные ленты в $Mn_2B_2O_5$ являются ферромагнитными, а антиферромагнитное поведение обусловлено антипараллельной магнитной ориентацией между соседними лентами.

Данная работа посвящена исследованию кобальтового пиробората $Co_2B_2O_5$. Впервые его кристаллическая структура была изучена в работе [23] и далее детально решена в работе [24]. Влияние магнитного ($Co^{2+} \to Mn^{2+}$) и немагнитного ($Co^{2+} \to Zn^{2+}$) замещений на кристаллическую структуру изучено в работах [25, 26], соответственно. Частичное замещение ионов кобальта на марганец приводит к увеличению параметров решетки и объема в соответствии с ионными радиусами $r(Co^{2+}) = 0.745$ Å и $r(Mn^{2+}) = 0.83$ Å [27]. По нашим данным имеется только одна работа [19], посвященная изучению магнитных и электронных свойств кобальтового пиробората, в которой приведены данные магнитной восприимчивости, измеренной в поле 10 кЭ. Эффективный магнитный момент, определенный из подгонки высокотемпературной части восприимчивости, найден равным $4.96\,\mu_B$ на ион Co^{2+}. Край оптического поглощения ~ 4.15 эВ был определен из спектров диффузного отражения. Поведение намагниченности $Co_2B_2O_5$ в магнитном поле осталось не исследованным. Тем не менее, по аналогии с марганцевым пироборатом можно ожидать, что $Co_2B_2O_5$ будет демонстрировать индуцированные полем спин-переориентационные переходы.

Синтез образцов и экспериментальные методики. Монокристаллы $Co_2B_2O_5$ были получены с помощью раствор-расплавного метода в режиме спонтанной кристаллизации. Соотношение компонентов исходной системы имело следующий вид: $Bi_2Mo_3O_{12} : 1.08Na_2B_4O_7 : 4.82CoO : 0.8B_2O_3$. Раствор-расплав готовился путем последовательного сплавления исходных окислов в платиновом тигле ($V = 100$ см^3) при температуре $T = 1100\,°$C. Приготовленный раствор-расплав гомогенизировался в течение 3 ч при температуре наплавления $T = 1100\,°$C. После этапа гомогенизации температура в печи сначала понижалась быстро, со скоростью $dT/dt = 100\,°$C/ч, до $T = 880\,°$C, затем медленно, со скоростью $dT/dt = 4\,°$C/сут. Через 48 часов тигель извлекался из печи, раствор-расплав выливался. Монокристаллы отделяли травлением в 20 %-ном водном растворе азотной кислоты. Образцы имели форму плоских удлиненных призм розово-сиреневого цвета, вытянутых вдоль короткого кристаллографического направления (a) с поперечным сечением в форме параллелограмма. Типичные размеры образцов $0.01 \times 0.5 \times 1.0$ мм^3.

Рентген-дифракционный анализ проводился с помощью порошкового дифрактометра PANalyticalX'PertPRO (CoKα, Нидерланды), съемка выполнялась в интервале углов $2\theta = 5$–$100°$. Уточнение параметров кристаллической решетки выполнено по полному профилю дифрактограммы с применением метода минимизации производной разности [28].

Измерения статической намагниченности и теплоемкости проведены в интервале температур 4.2–300 K и в магнитных полях до 90 кЭ с использованием коммерческой платформы PPMS Quantum Design (Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центр коллективного пользования Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН). Для магнитных измерений был отобран монокристалл массой 0.43 мг. Внешнее магнитное поле было ориентировано параллельно оси кристалла (вставка к рис. 2). Измерения проводись в двух режимах: охлаждение во внешнем магнитном поле (FC) и нулевом магнитном поле (ZFC). Измерения теплоемкости выполнены на монокристаллических образцах общей массой 2 мг.

Результаты. Измерения рентгеновской дифракции показали, что полученные образцы кристаллизуются в триклинной симметрии $P\bar{1}$. Параметры решетки $a = 3.1666(7)$ Å, $b = 6.1543(6)$ Å, $c =$

Таблица 1. Магнитные параметры кобальтовых боратов, определенные из подгонки высокотемпературной восприимчивости

	$n_{Co^{2+}}$/ф.ед.	χ_0 [Гс см^3/моль]	C [Гс см^{3}К/моль]	θ [K]	μ_{eff} [μ_B/ф.ед.]	μ_{eff} [μ_B/Co^{2+}]
$Co_3BO_5^*$ [29]	2	$1.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	4.0 ± 0.1	11 ± 2	5.7 ± 0.1	4.0
$Co_{5/3}Nb_{1/3}BO_5$ [30]	1.67	$1.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	3.8 ± 0.1	-8.9 ± 2.4	5.5 ± 0.1	4.3
$Co_3B_2O_6$ [31]	3	$1.8 \pm 0.9 \cdot 10^{-3}$	7.8 ± 0.5	-60.4 ± 8.3	7.9 ± 0.2	4.6
$Co_2B_2O_5^{**}$	2	$1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	6.0 ± 0.1	27.9 ± 1.6	6.9 ± 0.1	4.9

*Предполагается, что ионы Co^{3+} находятся в низко-спиновом состоянии ($S = 0$) и не дают вклада в магнитный момент.

**Данная работа.

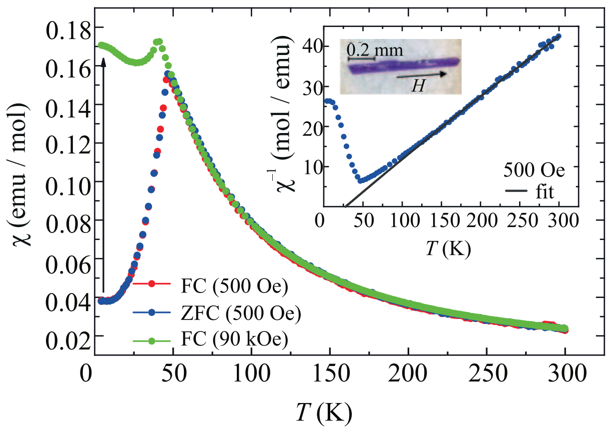

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла $Co_2B_2O_5$, измеренные в магнитных полях 500 Э и 90 кЭ. Стрелка показывает возрастание магнитного момента в сильном магнитном поле. На вставке показана зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры в поле 500 Э (символы) и обработка по закону Кюри–Вейсса (1) (сплошная линия). Фото монокристалла пиробората $Co_2B_2O_5$. Направление внешнего магнитного поля показано стрелкой

$= 9.2785(12)$ Å, $\alpha = 104.240(5)°$, $\beta = 90.841(14)°$, $\gamma = 92.064(16)°$, $V = 175.10(5)$ Å^3 находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [19, 23, 24].

На рисунке 2 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T) = M/H$, измеренные в магнитных полях 500 Э и 90 кЭ. Видно, что FC и ZFC кривые накладываются друг на друга во всем температурном интервале, показывая четкий максимум вблизи $T_N = 46$ К. Найденная температура антиферромагнитного перехода близка к доложенной в работе [19]. Ниже температуры перехода намагниченность быстро уменьшается, приближаясь к значению, наблюдаемому при комнатной температуре. Подобное поведение присуще антиферромагнетику в случае, когда внешнее поле направлено вдоль оси антиферромагнетизма ($\chi_\parallel$). Магнитная восприимчивость $\chi_\parallel$ (4.2 К) = 0.04 Гс см^3/моль для монокристалла в два раза меньше χ_{poly}, найденной в поликристаллическом образце [19], что свидетельствует о наличии магнитной анизотропии в исследуемом пиробората. В сильном магнитном поле (90 кЭ) аномалия, связанная с магнитным переходом, по-прежнему хорошо определена, но смещена в низкие температуры ~ 40 К. При переходе через T_N восприимчивость слегка уменьшается и затем медленно растет ниже $T = 25$ К. Такое поведение $\chi(T)$ отражает сильно нелинейную зависимость магнитного момента от поля. Резкое различие в поведении кривых $\chi(T)$ в магнито-упорядоченной фазе, измеренных в сильном и слабом полях, типично для антиферромагнетика, испытывающего спин-переориентационный переход. Таким образом, в магнитном поле 90 кЭ восприимчивость характерна для спин-флоп фазы ($\chi_\perp$), когда вектор антиферромагнетизма ориентируется перпендикулярно внешнему полю.

Применив подход, который ранее был использован для анализа магнитной восприимчивости кобальтовых оксиборатов [29–31], мы обработали температурную зависимость магнитной восприимчивости $Co_2B_2O_5$ модифицированным законом Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \qquad (1)$$

где χ_0 – температурно-независимый терм, C – постоянная Кюри–Вейсса, θ – парамагнитная температура Кюри. Обработка в интервале 150–300 К дает удовлетворительный результат с параметрами, приведенными в табл. 1. Величина магнитного момента, приходящегося на один ион Co^{2+}, равная 4.9 μ_B, предполагает высокоспиновое состояние с небольшим орбитальным вкладом и хорошо согласуется с экспериментально обнаруженными значениями для иона Co^{2+} ($S = 3/2$) в октаэдрическом окружении [29–34].

Признаки спин-флоп перехода четко обнаруживаются на полевых зависимостях намагниченности (рис. 3a). В полях ниже 30 кЭ имеет место линейный вклад. Вблизи $H_{sf} = 75$ кЭ намагниченность испытывает скачок и далее, выше 80 кЭ, более медленный рост. Наблюдаемое магнитное поведение указы-

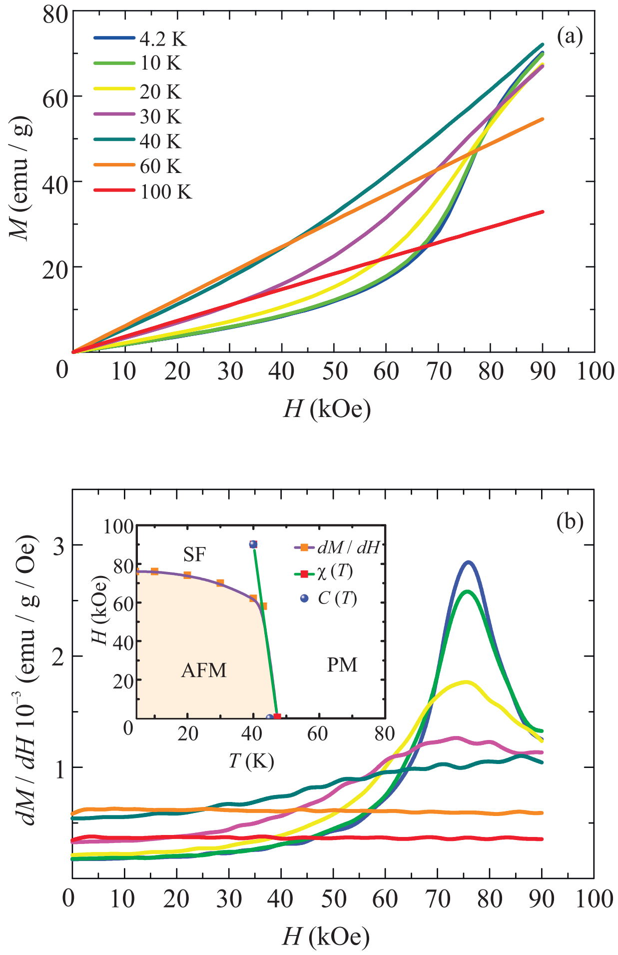

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Изотермы намагниченности монокристалла $Co_2B_2O_5$, измеренные в интервале 4.2–100 K. (b) – Полевая зависимость первой производной $\partial M/\partial H$. На вставке: фазовая диаграмма $Co_2B_2O_5$. Границы фазы определены из данных магнитной восприимчивости $\chi(T)$, производной $\partial M/\partial H(H)$ и теплоемкости $C(T)$. AFM, SF и PM – антиферромагнитная, спин-флоп и парамагнитная фазы, соответственно

вает на процесс переориентации магнитных моментов ионов Co^{2+} и переход типа спин-флоп. На производной $\partial M/\partial H$ данный переход проявляется в виде интенсивного максимума при H_{sf} (рис. 3b). Измерения обратного хода не выявили гистерезис во всем интервале полей. Спин-флоп переход в $Co_2B_2O_5$ значительно растянут по полю по сравнению с $Mn_2B_2O_5$ и в полях ~ 90 кЭ процесс спиновой переориентации еще не завершен. С ростом температуры аномалия, связанная со спин-флоп переходом, размывается и смещается в область малых полей (вставка к рис. 3b).

Температурная зависимость молярной теплоемкости $Co_2B_2O_5$ приведена на рис. 4. Основной осо-

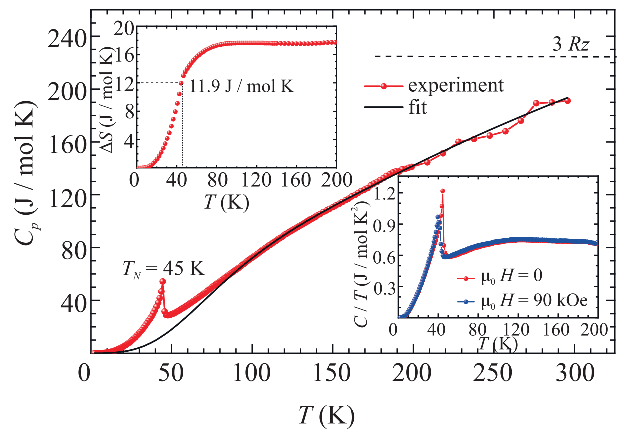

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость молярной теплоемкости $Co_2B_2O_5$ (символы), измеренная в нулевом магнитноим поле. Сплошная линия – фононный вклад, расчитанный в приближении Дебая–Эйнштейна. Верхняя вставка – энтропия как функция температуры. Пунктиром показана энтропия, выделяющаяся при магнитном переходе, $\Delta S_m(T_{N1})$. Нижняя вставка показывает смещение магнитной аномалии во внешнем магнитном поле

бенностью, наблюдаемой в $C_p(T)$ при $\mu_0 H = 0$, является аномалия λ-типа при $T_N = 45$ K, указывающая на фазовый переход второго рода. В магнитном поле λ-аномалия размывается и смещается в сторону более низких температур, так что сингулярность при фазовом переходе идентифицируется при 40 K для $\mu_0 H = 90$ кЭ (нижняя вставка к рис. 4). При комнатной температуре удельная теплоемкость C_p не достигает термодинамического предела решеточного вклада в энтропию $3Rz = 224.37$ Дж/моль K, где R – универсальная газовая постоянная, а z- количество атомов на формульную единицу. Для оценки аномального вклада в теплоемкость фононный вклад C_{latt} был обработан, используя приближение Дебая–Эйнштейна. В обработку были включены интервалы температур вдали от области аномалии. Полученная температура Дебая $\Theta_D = 428 \pm 20$ K находится в хорошем согласии с величинами, найденными для других родственных боратов: 493 K (Co_3BO_5 [29]), 356 K ($Co_{1.67}Nb_{0.33}BO_4$ [30]), 299 K (Mn_2BO_4 [9]), 360 K (V_2BO_4 [10]).

Обсуждение. В работе [22], была проведена оценка энергий обменных взаимодействий $|J| = 1.85 \cdot 10^{-16}$ эрг/ион и магнито-кристаллической анизотропии $D = 2.15 \cdot 10^{-17}$ эрг/ион для пиробората $Mn_2B_2O_5$. Подобные оценки для $Co_2B_2O_5$ дают значения $|J| = 8.28 \cdot 10^{-16}$ эрг/ион и $D = 4.33 \cdot 10^{-17}$ эрг/ион. Таким образом, при замене иона Mn^{2+} ионом Co^{2+} происходит усиление как обменных, так и анизотропных взаимодействий. Это согласуется с увеличением температуры магнитного перехода в $Co_2B_2O_5$ по сравнению с $Mn_2B_2O_5$. Усиление магнито-кристаллической анизотропии в $Co_2B_2O_5$ является ожидаемым, поскольку одноионная анизотропия иона Co^{2+} значительно больше, чем Mn^{2+}. Для иона Mn^{2+} с электронной конфигурацией $3d^5$ угловой момент равен нулю ($S = 5/2$, $L = 0$) и это приводит к тому, что он обладает малой одноионной анизотропией. В то же время, основное состояние иона Co^{2+}, находящегося в искаженном октаэдрическом поле, с учетом спин-орбитального взаимодействия можно описать двумя крамерсовскими дублетами, разделенными примерно $100\,\text{см}^{-1}$. При высоких температурах система ведет себя как эффективный спин $S = 3/2$ с небольшим орбитальным вкладом, который дает эффективный момент $\sim 4.9\ \mu_B$. При низких температурах заселяется самый нижний крамерсовский дублет. Орбитальный вклад от ближайшего уровня приводит к большой анизотропии в значении g-фактора, если симметрия кристаллического поля отличается от кубической. Действительно, анализ локальных искажений на металлических узлах Co1 и Co2 в $Co_2B_2O_5$ показал, что ионы кобальта находятся в центре сильно искаженных кислородных октаэдров [21, 24].

Аномальная энтропия достигает насыщения при $100\,\text{К}$ и составляет 17.6 ± 0.2 Дж/моль К (верхняя вставка к рис. 4). Величина энтропии в точке магнитного перехода $\Delta S_m(T_N) = 11.9 \pm 0.2$ Дж/моль К. В теории среднего поля величина аномальной энтропии, связанная с установлением дальнего порядка $n_{\text{Co}^{2+}} = 2$ магнитных ионов Co^{2+}, обладающих спиновым магнитным моментом S, определяется соотношением $\Delta S_m = n_{\text{Co}^{2+}} \cdot R \cdot \ln(2S+1)$. Экспериментальное значение полной энтропии, приходящейся на один ион равно $\Delta S_{\text{ion}}/R = 0.719$, которое хорошо согласуется с величиной $\Delta S_{\text{ion}}/R = \ln 2 = 0.692$, связанной с упорядочением иона Co^{2+}, основным состоянием которого является крамеросовский дублет ($S = 1/2$).

Обработка экспериментальных данных магнитной восприимчивости без учета параметра χ_0 приводит к значениям $\theta = 18 \pm 1\,\text{К}$ и $C = 6.62 \pm \pm 0.02$ Гс см^3/моль, что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 5.15\ \mu_B/\text{Co}^{2+}$. Таким образом, магнитные параметры, полученные при измерениях на монокристалле, показывают небольшое увеличение по сравнению с теми, что определены ранее на поликристаллическом образце тем же путем: $\theta = +7.7\,\text{К}$ и $\mu_{\text{eff}} = 4.96\ \mu_B/\text{Co}^{2+}$ [19]. Причиной этого может быть магнитная анизотропиия, присущая данным боратом, которая неизбежно вызывает зависимость магнитных параметров от ориентации внешнего поля относительно осей кристалла [29–31]. Примером такого поведения является кобальтовый людвигит Co_3BO_5, в котором температура θ, найденная при измерениях вдоль трех кристаллографических направлений, отличается как по абсолютной величине, так и по знаку. Положительная величина парамагнитной температуры Кюри, найденная как в наших, так и в предыдущих исследованиях $Co_2B_2O_5$ и $Fe_2B_2O_5$ [19, 21] указывает на конкуренцию магнитных взаимодействий разного знака. В литературе можно найти примеры подобного поведения, когда антиферромагнитные материалы обладают положительной величиной θ. Например, безводные дибромиды, дихлориды ($Me^{2+}Br_2$ и $Me^{2+}Cl_2$, $Me^{2+} = $ Fe, Co [35]), и ильмениты ($Me^{2+}TiO_3$, $Me^{2+} = $ Fe, Co, Ni [36]), в которых магнитные ионы формируют слои гексагонального типа, разделенные слоями немагнитных атомов (галогенидов или Ti^{4+}). Эти соединения испытывают антиферромагнитный переход при низких температурах в структуры, в которых магнитные моменты в металлическом слое связаны ферромагнитно, тогда как между слоями связь антиферромагнитная.

Магнитная структура пироборатов также может быть рассмотрена как чередование магнитных слоев, сформированных двухвалентными ионами, и немагнитных слоев, состоящих из атомов бора (рис. 1). В свою очередь, магнитный слой построен из почти гексагонально упорядоченных магнитных ионов внутри ленты. Дальний магнитный порядок по кристаллу достигается за счет антиферромагнитной связи. Это согласуется с наблюдением λ-типа аномалии в измерениях молярной теплоемкости. В тоже время, небольшая, но положительная величина θ отражает наличие ферромагнитных взаимодействий. Высокое значение магнитного момента, наблюдаемое при $4.2\,\text{К}$ в поле $90\,\text{кЭ}$ ($\sim 2.76\,\mu_B$/ф.ед.), которое составляет почти половину от ожидаемой величины насыщения $M_s = n_{\text{Co}^{2+}} g S \mu_B$, предполагает, что энергия внешнего магнитного поля становится соизмеримой с энергией магнитного взаимодействия.

Исследование магнитной структуры пиробората $Co_2B_2O_5$, в том числе с применением методов нейтронной дифракции, требует продолжения.

Выводы. Монокристаллы кобальтового пиробората получены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Измерения рентгеновской дифракции показали, что материал кристаллизуется в триклинной симметрии $P\bar{1}$. Параметры решетки близки к ранее доложенным в литературе. Измерения статической намагниченности и теплоемкости, проведенные в интервале температур 4.2–300 К и в магнитных полях до 90 кЭ, обнаружили, что $Co_2B_2O_5$ испытывает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 45$ К. Величина эффективного магнитного момента $4.9\,\mu_B$ предполагает высокоспиновое состояние ионов Co^{2+}. Образец испытывает спин-флоп переход в полях $H_{sf}(4.2\,\text{K}) = 75$ кЭ. Анализ магнитных параметров показал, что значительное смещение спин-флоп перехода в $Co_2B_2O_5$ по сравнению с $Mn_2B_2O_5$ происходит вследствие усиления обменных взаимодействий и магнитокристаллической анизотропии. Переход в антиферромагнитное состояние является хорошо-определенным фазовым переходом и проявляется на кривой молярной теплоемкости $C_p(T)$ в виде λ-аномалии при T_N. Температура Дебая, определенная в приближении Дебая–Эйнштейна, равна $\Theta_D = 428 \pm 20$ К.

Авторы благодарят М. В. Горева за помощь в обсуждении экспериментальных данных теплоемкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, # 20-02-00559).

1. H. F. J. Glass, Z. Liu, P. M. Bayley, E. Suard, S. H. Bo, P. G. Khalifah, C. P. Grey, and S. E. Dutton, Chem. Mat. **29(7)**, 3118 (2017).
2. H. Chen, B. B. Xu, Q. S. Ping, B. Z. Wu, X. K. Wu, Q. Q. Zhuang, H. L. Wang, and B. F. Wang, Rare Met. **39**(9), 1045 (2020).
3. V. Pralong, B. Le Roux, S. Malo, A. Guesdon, F. Lainé, J. F. Colin, and C. Martin, J. Solid State Chem. **255**, 167 (2017).
4. V. A. Sarkisyan, I. A. Troyan, I. S. Lyubutin, A. G. Gavrilyuk, and A. F. Kashuba, JETP Lett. **76**, 664 (2002).
5. 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, Nat. Phys. **10**, 202 (2014).
6. Н. И. Снегирев, И. С. Любутин, С. В. Ягупов, А. Г. Куликов, В. В. Артемов, Ю. А. Могиленец, М. Б. Стругацкий, Письма в ЖЭТФ **112**, 374 (2020).
7. J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke, and D. A. Perkins, Nature **396**, 655 (1998).
8. R. Norrestam, M. Kritikos, and A. Sjödin, J. Solid State Chem. **114**, 311 (1995).
9. 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. Yu. Gavrilkin, K. V. Lamonova, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater. **393**, 316 (2015).
10. E. M. Carnicom, K. Górnicka, T. Klimczuk, and R. J. Cava, J. Solid State Chem. **265**, 319 (2018).
11. P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B **79**, 144408 (2009).
12. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Yu. V. Knyazev, and I. S. Lyubutin, Phys. Rev. B **83**, 144426 (2011).
13. M. S. Platunov, S. G. Ovchinnikov, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, V. N. Zabluda, E. Weschke, E. Schierle, and K. V. Lamonova, JETP Lett. **96**, 650 (2012).
14. C. W. Galdino, D. C. Freitas, C. P. C. Medrano, R. Tartaglia, D. Rigitano, J. F. Oliveira, A. A. Mendonça, L. Ghivelder, M. A. Continentino, D. R. Sanchez, and E. Granado, Phys. Rev. B **100**, 165138 (2019).
15. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. Н. Попова, Письма в ЖЭТФ **81**, 3350 (2005).
16. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, and R. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 365209 (2008).
17. В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. А. Мухин, Письма в ЖЭТФ **105**, 430 (2017).
18. J. C. Fernandes, F. S. Sarrat, R. B. Guimar aes, R. S. Freitas, M. A. Continentino, A. C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, J-L. Tholence, J. Dumas, and L. Ghivelder, Phys. Rev. B **67**, 104413 (2003).
19. T. Kawano, H. Morito, and H. Yamane, Solid State Sciences **12**, 1419 (2010).
20. S. C. Neumair and H. Huppertz, Z. Naturforsch. **64b** 491 (2009).
21. T. Kawano, H. Morito, T. Yamada, T. Onuma, Sh. F. Chichibu, and H. Yamane, J. Solid State Chem. **182**, 2004 (2009).
22. F. S. Sarrat, R. B. Guimar×aes, M. A. Continentino, J. C. Fernandes, A. C. Doriguetto, and J. Ellena, Phys. Rev. B **71**, 224413 (2005).
23. S. V. Berger, Acta Chem. Scand. **4**, 1054 (1950).
24. J. L. C. Rowsell, N. J. Taylor, and L. F. Nazar, J. Solid State Chem. **174**, 189 (2003).
25. A. Utzolino and K. Bluhm, Z. Naturforsch. **51b**, 912 (1996).
26. S. Busche and K. Bluhm, Z. Naturforsch. **50b**, 1445 (1995).
27. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
28. L. A. Solovyov, J. Appl. Crystallogr. **37**, 743 (2004).
29. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev, M. S. Molokeev, M. V. Gorev, S. G. Ovchinnikov, Z. V. Pchelkina, V. V. Gapontsev, S. V. Streltsov, J. BartolomÉ, A. Arauzo, V. V. Yumashev, S. Yu. Gavrilkin, F. Wilhelm, AND A. Rogalev, Phys. Rev. B **103**, 094445 (2021).

30. N. V. Kazak, N. A. Belskaya, E. M. Moshkina, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasiliev, J. Bartolome, A. Arauzo, D. A. Velikanov, S. Yu. Gavrilkin, M. V. Gorev, G. S. Patrin, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater. **534**, 168056 (2021).
31. N. V. Kazak, M. S. Platunov, N. B. Ivanova, Yu. V. Knyazev, L. N. Bezmaternykh, E. V. Eremin, A. D. Vasil'ev, O. A. Bayukov, S. G. Ovchinnikov, D. A. Velikanov, and Ya. V. Zubavichus, JETP. **117**, 94 (2013).
32. B. Dojer, A. Pevec, F. Belaj, Z. Jagličić, M. Kristl, M. Drofenik, J. Mol. Struct. **1076**, 713 (2014).
33. H.-J. Koo, R. K. Kreme, and M.-H. Whangbo, Inorg. Chem. **59**, 18319 (2020).
34. Y. M. Oey and R. Cava, Materials Research Bulletin **122**, 110667 (2020).
35. M. A. McGuire, Crystals **7**, 121 (2017).
36. H. Watanabe, H. Yamauchi, and H. Takei, J. Magn. Magn. Mater. **15–18**, 549 (1980).