Письма в ЖЭТФ, том 119, вып. 4, с. 283 – 288

Магнитная структура Fe_5O_6: теоретико-групповой анализ и DFT-расчет

В. С. Жандун[+*1)], *Н. В. Казак*[+], *Д. М. Васюков*[×∘]

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

[*]*Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого, 660022 Красноярск, Россия*

[×]*Division of Synchrotron Radiation Research, Department of Physics, Lund University, 221 00 Lund, Sweden*

[∘]*Materials Science and Applied Mathematics, Malmö University, 204 06 Malmö, Sweden*

Поступила в редакцию 22 ноября 2023 г.
После переработки 26 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Магнитная структура Fe_5O_6 изучена теоретически путем комбинации теоретико-группового анализа и $\mathrm{DFT}+U$ расчетов электронного спектра. Расчет выполнен для магнитного вектора $k = (0, 0, 0)$. Основное магнитное состояние отвечает ортогональному упорядочению двух магнитных подсистем: магнитные моменты ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} в октаэдрических узлах (пластины октаэдров) направлены вдоль c-оси и антиферромагнитно упорядочены, в то время как магнитные моменты ионов Fe^{2+} в тригональных призмах, образующих цепочки, направлены вдоль оси b и антиферромагнитно связаны вдоль оси c. Появление ненулевой антиферромагнитной компоненты магнитных моментов в пластинах октаэдров вдоль b-оси является следствием влияния магнитных цепочек на трехмерную магнитную структуру.

DOI: 10.31857/S1234567824040062, EDN: szrdgv

1. Введение. Кристаллохимия и физические свойства новых оксидов железа высокого давления, образующих гомологический ряд $n\mathrm{FeO}\cdot \mathrm{mFe_2O_3}$ (Fe_4O_5, Fe_5O_6, Fe_5O_7 и др.), представляют большой интерес с момента своего открытия [1–14]. Кристаллическая структура этих оксидов состоит из двух основных строительных блоков: кислородные октаэдры FeO_6, соединенные общими ребрами, формируют пластины, разделенные цепочками призматически координированных ионов Fe. Некоторые представители этого ряда оксидов стабильны при нормальном давлении, что позволяет тщательно исследовать их физические свойства [3, 7]. Материалы являются соединениями со смешанной валентностью, обнаруживая аномалии электросопротивления, связанные с зарядовым упорядочением [3, 7] и фазовые переходы, подобные переходу Вервея [15].

Недавно, в [12] был предложен общий подход для данных оксидов, основанный на порождающем кристаллографическом механизме этого гомологического ряда. Оказалось, что все многообразие кристаллических структур данного ряда может быть сгенерировано из структуры вюстита (FeO) регулярным двойникованием плоскостью симметрии на масштабе элементарной ячейки. Периодичность или, другими словами, цикл этого двойникования, является ключевым фактором, который определяет симметрию, стехиометрию и степень окисления порожденных структур, а также естественным образом делит гомологический ряд на две подгруппы: ромбическое N – семейство и моноклинное N, $N+1$ семейство [12]. Первое семейство построено на простом одночленном цикле, т.е. повторении одной пластины, состоящей из N октаэдров, например, η-Fe_2O_3, HP-Fe_3O_4, Fe_4O_5 и Fe_5O_6 с $N = 1$, 2, 3 и 4, соответственно. В основе второго семейства лежит двухчленный цикл, т.е. структуры генерируются чередующимися пластинами разной ширины, N и $N + 1$, и включает в себя оксиды Fe_5O_7, Fe_7O_9 и Fe_9O_{11}. Для N-семейства была выдвинута гипотеза общей магнитной структуры, в которой коллинеарные подсистемы пластин, состоящих из октаэдров, и цепочек упорядочены ортогонально друг относительно друга [12]. Полученная структура будет либо ферромагнитной, либо антиферромагнитной, в зависимости от того, является ли N нечетным или четным, соответственно.

На сегодняшний день наиболее исследованы ромбические оксиды с $N = 3$. Многочисленные данные

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

магнитных измерений и прямые исследования магнитной структуры методом нейтронной дифракции ряда изоструктурных оксидов $Me^{2+}Fe_3O_5$, в которых призматические узлы заняты двухвалентными ионами Mn, Co, Ca, показали, что вблизи 300 K в пластинах октаэдров возникает коллинеарный антиферромагнитный порядок спинов и магнитные моменты направлены вдоль оси c, тогда как ферромагнитный спиновый порядок в цепочках вдоль оси b возникает независимо и при гораздо более низких температурах (~ 100 K) [16–19].

Теоретическое исследование магнитной структуры оксидов с $N = 3$ выполнено нами в работе [20]. Был применен комплексный подход, основанный на комбинации теоретико-группового анализа возможных магнитных структур с последующим DFT расчетом энергий этих структур. На примере Fe_4O_5 показано, что наименьшей энергии соответствует магнитная фаза с $k = (0, 0, 0)$, которая характеризуется ферромагнитным упорядочением моментов железа в призматических узлах вдоль оси b и антиферромагнитным упорядочением моментов железа в октаэдрических узлах вдоль оси c [20]. Таким образом, основное магнитное состояние отвечает ортогональному спиновому порядку и согласуется с магнитной структурой, предложенной в работе [12]. Однако, остается неподтвержденным аспект гипотезы, касающийся изменения ферромагнитного состояния на антиферромагнитное при изменении ширины пластины с нечетного на четное N.

Предметом данного исследования является Fe_5O_6, в котором пластины имеют четную ширину, $N = 4$. Измерения магнитной восприимчивости данного оксида показали, что материал испытывает антиферромагнитный переход при $T_N = 100$ K [7]. Низкотемпературные измерения ($T < T_N$) обнаружили аномалии полевых зависимостей намагниченности, связанные с трансформацией антиферромагнитной подсистемы во внешнем поле. Спектры эффекта Мессбауэра, измеренные при комнатной температуре и нормальном давлении, аппроксимируются суммой двух компонент: парамагнитный дублет, связанный с ионами Fe^{2+} в призматическом окружении и магнитный секстет, приписанный ионам Fe^{2+}/Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, что соответствует отношению площадей спектральных компонент $A(Fe^{pr}) : A(Fe^{oct}) = 0.19 : 0.81$ [12]. Таким образом, имеющиеся магнитные данные по Fe_5O_6, указывают на то, что при комнатной температуре сосуществуют магнитоупорядоченная и неупорядоченная подсистемы.

В настоящей работе комбинация теоретико-группового анализа неприводимых представлений и расчеты в рамках теории функционала плотности применены к анализу магнитной структуры Fe_5O_6.

2. Методы расчета. DFT расчеты проводились в рамках пакета VASP [21] с использованием PAW псевдопотенциалов [22]. В расчетах использовалась PBE параметризация обменно- корреляционного функционала и обобщенное градиентное приближение [23]. Для атома Fe использовалась валентная конфигурация $3d^6 4s^2$, для атома O – $2s^2 2p^2$. Спин-орбитальная связь (SOC) была включена во время всех расчетов DFT-GGA. Энергия обрезания плоской волны составляла 500 эВ. Для интегрирования зоны Бриллюэна мы использовали сетки особых точек Монкхорста–Пака $11 \times 4 \times 3$ [24]. Критерии сходимости по энергии составляли 10^{-5} и 10^{-4} эВ для электронной и ионной релаксации соответственно. Для наилучшего соответствия экспериментальных [7] и теоретических значений ширины запрещенной зоны мы использовали подход GGA $+ U$ в приближении Дударева [25] и параметр Кулона $U = 3.2$ эВ. Для построения магнитных конфигураций с вектором распространения $k = (0, 0, 0)$ использовалась программа BASIREPS [26].

3. Результаты и обсуждение. Оксид железа Fe_5O_6 обладает ромбической элементарной ячейкой (пространственная группа $Cmcm$). Ячейка содержит 4 формульные единицы и имеет три симметрийно-неэквивалентные позиции железа (рис. 1). Два атома

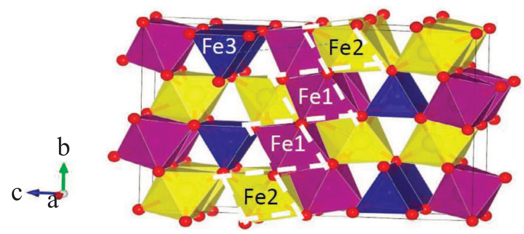


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура Fe_5O_6. Симметрийно-неэквивалентные атомы железа показаны фиолетовым (Fe1), желтым (Fe2) и синим (Fe3) цветом. Пунктиром показана пластина октаэдров $N = 4$. Все рисунки кристаллических и магнитных структур в данной статье созданы с использованием программного обеспечения VESTA [27]

железа Fe1 и Fe2 находятся в октаэдрическом кислородном окружении (позиция Вайкоффа $8f$), третий атом железа Fe3 имеет в окружении тригональную призму, сформированную атомами кислорода (позиция Вайкоффа $4c$). Оптимизированные параметры элементарной ячейки составляют $a = 2.89$ AA,

Таблица 1. Неприводимые представления (IrReps), магнитные группы симметрии и базисные векторы узлов $8f$ (Fe1 и Fe2) и $4c$ (Fe3) для вектора распространения $k = (0, 0, 0)$ в Fe_5O_6. Приведены только магнитонезависимые атомы Fe_i, где $i = 1-10$

IrReps/Магнитные группы	Базисные вектора									
	Fe_1	Fe_2	Fe_3	Fe_4	Fe_5	Fe_6	Fe_7	Fe_8	Fe_9	Fe_{10}
	Fe1 ($8f$)				Fe2 ($8f$)				Fe3 ($4c$)	
$m\Gamma_1^-/Cm'c'm'$ (# 63.465)	0uv	0-uv	0u-v	0-u-v	0uv	0-uv	0u-v	0-u-v	0u0	0-u0
$m\Gamma_2^+/Cm'c'm$ (# 63.462)	0uv	0-uv	0-uv	0uv	0uv	0-uv	0-uv	0uv	00u	00u
$m\Gamma_2^-/Cmcm'$ (# 63.461)	u00	-u00	u00	-u00	u00	-u00	u00	-u00	u00	-u00
$m\Gamma_4^+/Cm'cm'$ (# 63.464)	0uv	0u-v	0u-v	0uv	0uv	0u-v	0u-v	0uv	0u0	0u0
$m\Gamma_3^+/Cmc'm'$ (# 63.463)	u00	u00	u00	u00	u00	u00	u00	u00	u00	u00
$m\Gamma_3^-/Cm'cm$ (# 63.459)	0uv	0u-v	0-uv	0-u-v	0uv	0u-v	0-uv	0-u-v	00u	00-u

$b = 10.08$ Å, $c = 15.51$ Å и $V = 426$ Å^3, что в пределах 3 % согласуется с экспериментальными значениями, указанными в работе [6]. Четыре октаэдра, соединенные общими ребрами в последовательности Fe2-Fe1-Fe1-Fe2 формируют пластину шириной $N = 4$. Ионы железа в позиции Fe3 создают цепочки вдоль a-оси. Средние значения длин связей ⟨Fe-O⟩ составляют $\langle d_{\text{Fe1-O}}\rangle = 2.09$ Å, $\langle d_{\text{Fe2-O}}\rangle = 2.14$ Å, $\langle d_{\text{Fe3-O}}\rangle = 2.20$ Å. Наибольшая длина связи наблюдается в призме Fe_3O_6, подразумевая, что данный узел занят ионами железа в двухвалентном состоянии.

Для определения возможных магнитных структур в Fe_5O_6 был проведен теоретико-групповой анализ неприводимых представлений. Любые аксиально-векторные конфигурации в периодических кристаллах описываются как некоторая линейная комбинация базисных векторов неприводимых представлений родительской пространственной группы. В данной работе мы ограничились рассмотрением магнитных структур, соответствующих вектору распространения $k = (0, 0, 0)$. Разложения по неприводимым представлениям (IrReps) для позиций $8f$ и $4c$ имеют вид:

$$\Gamma(8f) = m\Gamma_1^+ \oplus 2m\Gamma_1^- \oplus 2m\Gamma_2^+ \oplus m\Gamma_2^- \oplus$$
$$\oplus\, 2m\Gamma_4^+ \oplus m\Gamma_4^- \oplus m\Gamma_3^+ \oplus 2m\Gamma_3^-,$$
$$\Gamma(4c) = m\Gamma_1^- \oplus m\Gamma_2^+ \oplus m\Gamma_2^- \oplus m\Gamma_4^+ \oplus m\Gamma_3^+ \oplus m\Gamma_3^-.$$

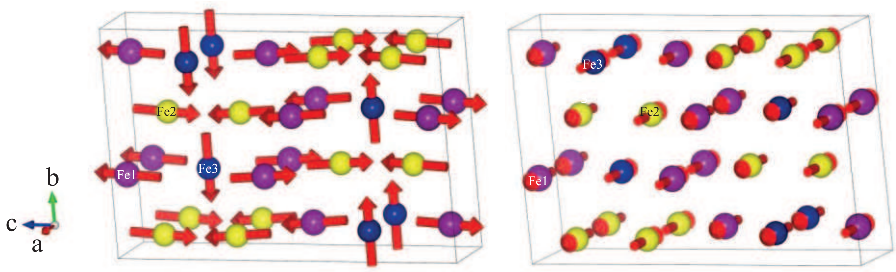
Согласно теории Ландау, были рассмотрены только те магнитные структуры, которые соответствуют одним и тем же неприводимым представлениям, а именно: $m\Gamma_1^-$, $m\Gamma_2^+$, $m\Gamma_2^-$, $m\Gamma_4^+$, $m\Gamma_3^+$, $m\Gamma_3^-$. Неприводимые представления и базисные векторы для узлов $8f$ и $4c$ показаны в табл. 1.

В Fe_5O_6 могут быть реализованы как коллинеарные, так и неколлинеарные спиновые конфигурации. К первому типу относятся структуры, базисные векторы неприводимых представлений которых ($m\Gamma_2^-$ и $m\Gamma_3^+$) соответствуют спиновым конфигурациям с магнитными моментами, лежащими вдоль оси a. Базисные векторы остальных представлений соответствуют, как коллинеарным, так и неколлинеарным ортогональным конфигурациям. В этих конфигурациях магнитные моменты атомов Fe1 и Fe2 антиферромагнитно упорядочены в плоскости bc, а магнитные моменты атомов Fe3 в цепочках ферромагнитно/антиферромагнитно упорядочены вдоль осей b/c. Ортогональные спиновые конфигурации возникают в результате распада исходной магнитной системы на две, первая из которых представлена октаэдрически координированными атомами железа в позициях $8f$ (пластины), вторая – линейными цепочками, состоящими из ионов железа в тригональных призмах ($4c$). В пластинах наблюдается антиферромагнитное упорядочение спинов вдоль оси b ($m\Gamma_2^+$) или с ($m\Gamma_4^+$), при этом ферромагнитная составляющая направлена вдоль оси c или b соответственно, или одновременное антиферромагнитное упорядочение в плоскости bc ($m\Gamma_1^-$, $m\Gamma_3^-$), что является признаком скошенной спиновой структуры. Магнитные моменты в призмах могут быть, как ферромагнитно упорядочены вдоль оси b ($m\Gamma_4^+$) или с ($m\Gamma_2^+$), так и антиферромагнитно упорядочены вдоль осей b ($m\Gamma_1^-$) или с ($m\Gamma_3^-$). При этом магнитные моменты в цепочках (Fe3) ортогональны соответствующей антиферромагнитной компоненте, составляющей магнитных моментов в пластинах (Fe1, Fe2), способствуя формированию ортогональных ферромагнитных и антиферромагнитных спиновых конфигураций.

На основе приведенного выше анализа неприводимых представлений был проведен DFT + U расчет полных энергий различных магнитных структур. Для каждого неприводимого представления были рассчитаны энергии нескольких, соответствующих им магнитных структур и определены магнитные конфигурации, соответствующие наименьшей энергии для данного представления. Результаты расчета приведены в табл. 2. Здесь FM и AFM

Таблица 2. Энергии некоторых возможных спиновых конфигураций, отвечающих неприводимым представлениям (IrReps) для вектора распространения $k = (0, 0, 0)$, которые определены относительно энергии основного магнитного состояния (AFM1) для Fe_5O_6

IrReps	$m\Gamma_1^-$	$m\Gamma_2^+$	$m\Gamma_2^-$	$m\Gamma_4^+$	$m\Gamma_3^+$	$m\Gamma_3^-$
Магнитное состояние	AFM1	FM1	AFM2	FM2	FM3	AFM3
ΔE (мэВ/ф.ед.)	0	168	47	78	303	97



(a) (b)

Рис. 2. (Цветной онлайн) Наиболее энергетически выгодные магнитные структуры в Fe_5O_6: (a) – AFM1 ($m\Gamma_1^-$); (b) – AFM2 ($m\Gamma_2^-$) для вектора $k = (0, 0, 0)$. Стрелки показывают направления спинов Fe в позициях Fe1 (фиолетовый), Fe2 (желтый) и Fe3 (синий)

обозначают результирующие ферромагнитные и антиферромагнитные состояния. Обнаружено, что ортогональная структура AFM1 ($m\Gamma_1^-$), представленная на рис. 2a, имеет наименьшую полную энергию, согласуясь с предсказаниями, сделанными на основе эмпирических и кристаллографических аргументов [12]. В этой фазе магнитные моменты в пластинах (Fe1, Fe2) имеют большую антиферромагнитную компоненту вдоль c-оси и малую антиферромагнитную компоненту вдоль оси b, приводящую к скосу магнитных моментов. При этом магнитные моменты Fe1 и Fe2 антиферромагнитно упорядочены относительно друг друга. Магнитные моменты в цепочках Fe3 направлены вдоль b-оси и при этом антиферромагнитно связаны вдоль c-оси. Отметим, что магнитные моменты в цепочках Fe3 ортогональны магнитным моментам в пластинах. Компоненты магнитного момента на неэквивалентных ионах железа (m_x, m_y, m_z) вдоль кристаллографических осей составляют $m_1 = (0, 0.5, 3.9)\mu_B$, $m_2 = (0, 0.6, 3.8)\mu_B$ и $m_3 = (0, 3.6, 0)\mu_B$ для Fe1, Fe2 и Fe3 соответственно.

Второй по энергетической выгодности магнитной структурой является антиферромагнитная конфигурация AFM2, отвечающая неприводимому представлению $m\Gamma_2^-$. В данной структуре магнитные моменты, как в пластинах, так и в линейных цепочках направлены вдоль a-оси и антиферромагнитно связаны вдоль оси с (рис. 2b). Отсутствие компонент вдоль других направлений делает эту спиновую конфигурацию коллинеарной. Энергетическая разница между AFM1 и AFM2 фазами составляет $\Delta E = 47$ мэВ/ф.ед. Таким образом, в относительно слабых магнитных полях можно ожидать перехода от неколлинеарной ортогональной AFM1 структуры к коллинеарной AFM2 структуре, что отвечает повороту магнитных моментов на всех неэквивалентных узлах на угол 90° и может проявляться аномалиями кривых намагничивания и спонтанными спин-ориентационным переходами. Спиновая конфигурация FM3 (неприводимое представление $m\Gamma_3^+$) является наиболее невыгодной ($\Delta E = 303$ мэВ/ф.ед.), свидетельствуя о высоком энергетическом барьере, который требуется, чтобы достичь полного ферромагнитного порядка вдоль оси а. Переходу в данное состояние будет соответствовать спин-флип переход во внешнем магнитном поле.

Полученный в теоретических расчетах небольшой наклон магнитных моментов в пластинах в направлении оси b является следствием влияния магнитных цепочек на трехмерную магнитную структуру. Магнитоупорядоченные цепочки защищены симметрией от возмущений со стороны пластин, но не наоборот [12]. Более того, наши расчеты $CaFe_4O_6$, где атомы Fe3 заменены на немагнитные атомы кальция, не показывают признаков такого наклона. Можно заключить, что заполнение призматических узлов магнитным ионом приводит к нарушению коллинеарного антиферромагнитного порядка в пластинах и появлению скошенной магнитной подструктуры. Отметим, что если в Fe_4O_5 наклон магнитных моментов к оси c был сформирован ферромагнитной компонентой базисного вектора, соответствующего непривoдимого представления, то в Fe_5O_6 в силу симметрии наклону магнитных моментов отвечает антиферромагнитная компонента базисного вектора.

Подводя итоги, наши расчеты в данной работе и в работе [20] показывают, что ширина пластины N, приводит к различию в магнитном упорядочении цепочек, разделенных этой пластиной вдоль c-оси. В Fe_5O_6 магнитные цепочки ионов Fe3, разделенные пластиной $N = 4$, упорядочены антиферромагнитно, тогда как в Fe_4O_5, эти же цепочки, разделенные пластиной с $N = 3$, упорядочены ферромагнитно друг относительно друга. Таким образом, наши DFT расчеты для Fe_4O_5 [20] и Fe_5O_6 предполагают, что в обоих соединениях в пластинах возникает антиферромагнитный порядок, результирующий же магнитный порядок цепочек в этих двух соединениях будет определяться толщиной пластины N (ферромагнитный при $N = 3$ в Fe_4O_5 и антиферромагнитный при $N = 4$ в Fe_5O_6). Проведенный анализ полностью согласуется с гипотезой об общей магнитной структуре для оксидов железа N-семейства выдвинутой в работе [12].

4. Выводы. Комбинация теоретико-группового анализа и $\mathrm{DFT}+U$ расчетов позволила впервые определить основное магнитное состояние оксида железа Fe_5O_6. Проведенный анализ показал, что основное магнитное состояние соответствует ортогональному упорядочению двух магнитных подсистем, первая из которых представлена октаэдрически координированными атомами железа в позициях Fe1 ($8f$) и Fe2 ($8f$) (пластины), вторая – цепочками вдоль a-оси, состоящими из ионов железа в тригональных призмах Fe3 ($4c$). Для магнитного вектора $k = (0, 0, 0)$ магнитные моменты в пластинах антиферромагнитно упорядочены вдоль c-оси, в то время как магнитные моменты в тригональных призмах направлены вдоль оси b и при этом антиферромагнитно связаны вдоль оси c. Влияние магнитных цепочек на трехмерную магнитную структуру приводит к неколлинеарному антиферромагнитному порядку в пластинах и появлению ненулевой компоненты магнитного момента вдоль b-оси. Результаты расчетов хорошо согласуются с общей магнитной структурой для оксидов железа N-семейства, предложенной в работе [12]. Предсказанная магнитная структура требует экспериментального подтверждения.

В. Жандун и Н. Казак выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (проект # 21-52-12033). Д. Васюков благодарит за поддержку Шведский исследовательский совет (Swedish Research Council, проект # 2018-04704). Расчеты проводились с использованием компьютерных ресурсов “Научно-исследовательских установок комплексного моделирования и обработки данных мегакласса” НИЦ “Курчатовский институт” (http://ckp.urcki.ru).

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 21-52-12033) и Шведского исследовательского совета (Swedish Research Council, проект # 2018-04704).

Конфликт интересов. Конфликт интересов отсутствует.

1. B. Lavina, P. Dera, E. Kim, Y. Meng, R.T. Downs, P.F. Weck, S.R. Sutton, and Y. Zhao, Proceedings of the National Academy of Sciences **108**, 17281 (2011).
2. T. Ishii, L. Uenver-Thiele, A.B. Woodland, E. Alig, and T. BoffaBallaran, Am. Mineral. **103**(11), 1873 (2018).
3. S.V. Ovsyannikov, M. Bykov, E. Bykova et al., Nat. Chem. **8**, 501 (2016).
4. E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S.V. Ovsyannikov, H.-P. Liermann, I. Kupenko, A.I. Chumakov, R. Rüffer, M. Hanfland, and V. Prakapenka, Nat. Commun. **7**, 10661 (2016).
5. R. Sinmyo, E. Bykova, S.V. Ovsyannikov, C. McCammon, I. Kupenko, L. Ismailova, and L. Dubrovinsky, Sci. Rep. **6**, 32852 (2016).
6. B. Lavina and Y. Meng, Sci. Adv. **1**, e1400260 (2015).
7. S.V. Ovsyannikov, M. Bykov, S.A. Medvedev, P.G. Naumov, A. Jesche, A.A. Tsirlin, E. Bykova, I. Chuvashova, A.E. Karkin, V. Dyadkin, D. Chernyshov, and L.S. Dubrovinsky, Angew. Chem. Int. Ed. **59**, 1 (2020).
8. A. Yang, Q. Qin, X. Tao, S. Zhang, Y. Zhao, and P. Zhang, Phys. Lett. A **414**, 127607 (2021).
9. Q.-Y. Qin, A.-Q. Yang, X.-R. Tao, L.-X. Yang, H.-Y. Gou, and P. Zhang, Chin. Phys. Lett. **38**, 089101 (2021).
10. S. Maitani, R. Sinmyo, T. Ishii, S.I. Kawaguchi, and N. Hirao, Phys. Chem. Miner. **49**, 11 (2022).
11. S.V. Ovsyannikov, M. Bykov, E. Bykova et al. (Collaboration), Nat. Commun. **9**, 4142 (2018).
12. D.M. Vasiukov, G. Khanal, I. Kupenko, G. Aprilis, S.V. Ovsyannikov, S. Chariton, V. Cerantola, V. Potapkin, A.I. Chumakov, L. Dubrovinsky, K. Haule, and E. Blackburn, arXiv preprint arXiv:2207.14111 (2022).
13. K. Hikosaka, R. Sinmyo, K. Hirose, T. Ishii, and Y. Ohishi, Am. Mineral. **104**, 1356 (2019).
14. S. Layek, E. Greenberg, S. Chariton, M. Bykov, E. Bykova, D.M. Trots, A.V. Kurnosov, I. Chuvashova, S.V. Ovsyannikov, I. Leonov, and G.Kh. Rozenberg, J. Am. Chem. Soc. **144**, 10259 (2022).

15. E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
16. K. H. Hong, G. M. McNally, M. Coduri, and J. P. Attfield, Z. Anorg. Allg. Chem. **642**, 1355 (2016).
17. K. H. Hong, A. M. Arevalo-Lopez, M. Coduri, G. M. McNallya and J. P. Attfield, J. Mater. Chem. C **6**, 3271 (2018).
18. K. H. Hong, A. M. Arevalo-Lopez, J. Cumby, C. Ritter, and J. P. Attfield, Nat. Commun. **9**, 2975 (2018).
19. K. H. Hong, E. Solana-Madruga, M. Coduri, and J. P. Attfield, Inorg. Chem. **57**, 14347 (2018).
20. V. S. Zhandun, N. V. Kazak, I. Kupenko, D. M. Vasiukov, X. Li, E. Blackburn, and S. G. Ovchinnikov, Dalton Trans. **53**, 2242 (2024).
21. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
22. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
23. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
24. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
25. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
26. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
27. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Cryst. **44**, 1272 (2011).