Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 10, с. 839 – 845

Подавление магнитного перехода в ультрамалых наночастицах ϵ-Fe_2O_3 – размерный эффект по данным метода ядерного рассеяния вперед[1)]

Ю. В. Князев[+ 2)], *Д. А. Балаев*[+], *А. А. Дубровский*[+], *С. В. Семёнов*[+], *В. Л. Кириллов*[*], *О. Н. Мартьянов*[*]

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

[*]*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 апреля 2025 г.
После переработки 21 апреля 2025 г.
Принята к публикации 22 апреля 2025 г.

Представлены результаты исследования особенностей магнитной структуры ультрамалых наночастиц ϵ-Fe_2O_3 методом ядерного рассеяния вперед (*Nuclear Forward Scattering*, NFS) с использованием синхротронного излучения. Образец представляет собой изолированные иммобилизованные в матрице ксерогеля SiO_2 наночастицы ϵ-Fe_2O_3 со средним размером $<d> = 3.8$ нм. Временны́е спектры были измерены в диапазоне температур 4–300 К в нулевом внешнем магнитном поле и поле $H = 4$ Тл, приложенном в продольном направлении. Характер изменения величин сверхтонкого поля H_{hf} в зависимости от внешнего магнитного поля одинаков во всем диапазоне температур – наблюдается монотонное увеличение H_{hf} во внешнем поле, в отличие от крупных частиц ϵ-Fe_2O_3. Полученные результаты позволяют заключить, что для частиц ϵ-Fe_2O_3 ультрамалых размеров (менее ≈ 9 нм) магнитный переход в температурной области 80–150 К отсутствует, а магнитная структура является неколлинеарной в области 4–300 К.

DOI: 10.31857/S0370274X25050202, EDN: SZNOZP

Введение. Хорошо известно, что в разных полиморфах оксида железа в магнитоупорядоченном состоянии реализуются различные типы структурных и магнитных переходов. Широко известен переход Морина в гематите (α-Fe_2O_3) при его охлаждении ниже 260 К, обнаруженный Морином в природном минерале [1], при котором происходит изменение магнитной структуры. Выше этой температуры гематит является слабым ферромагнетиком ("скошенным" антиферромагнетиком) со спинами, лежащими в базисной плоскости (111). Ниже температуры Морина (T_M) магнитные моменты ионов Fe^{3+} переориентируются к тригональной оси [111] и кристалл становится антиферромагнетиком. Происходящая переориентация магнитных моментов в гематите ярко отражается в виде изменения знака квадрупольного смещения мессбауэровских спектров [2]. Теоретическое обоснование существования слабого ферромагнетизма гематита было вскоре дано И. Е. Дзялошинским [3] на основе термодинамического рассмотрения фазового перехода при учете магнитной симметрии. Согласно Дзялошинскому, наличие слабого ферромагнетизма гематита выше 260 К и отсутствие его ниже этой точки связано с различием магнитной симметрии в этих состояниях.

Второй известный переход в оксидах железа – переход Вервея в магнетите Fe_3O_4. Он обусловлен структурными изменениями в кристалле. Переход Вервея происходит при температуре $T_V = 120$ К [4, 5]. При температуре ниже T_V кристаллическая решетка магнетита имеет моноклинную сингонию, которая меняется на кубическую структуру обратной шпинели выше перехода. Такое изменение кристаллической структуры сопровождается переходом типа металл–диэлектрик, резким падением магнитной восприимчивости и изменением направления магнитной оси с (111) на (100) [6].

Как было показано во многих исследованиях, температуры переходов Морина и Вервея зависят от размеров кристаллитов [7–11]. В работе [11] определено, что для наночастиц гематита размером менее 6 нм переход Морина уже не наблюдается. Аналогичная ситуация реализуется и для перехода Вервея в магнетите, который полностью исчезает при разме-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: yuk@iph.krasn.ru

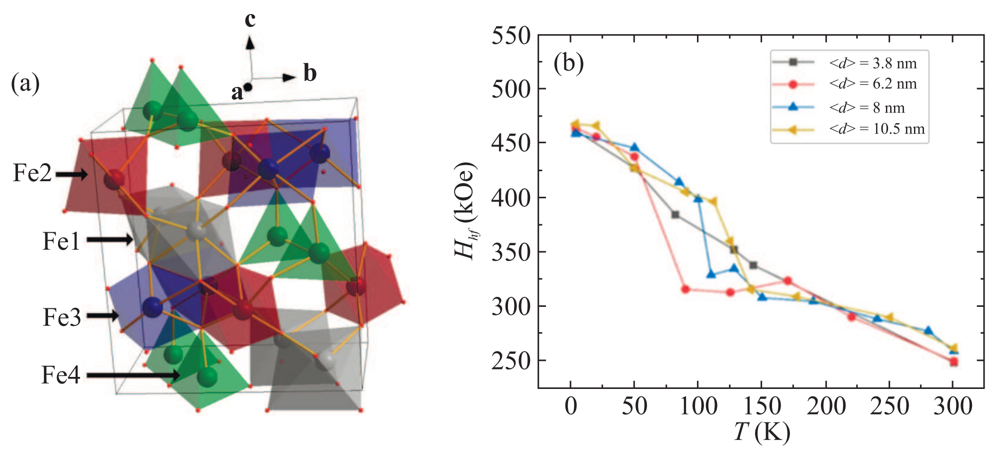

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Элементарная кристаллическая ячейка ϵ-Fe_2O_3 (неэквивалентные позиции атомов железа указаны слева от рисунка). (b) – температурная зависимость сверхтонкого поля для железа в тетраэдрической позиции Fe4 в наночастицах ϵ-Fe_2O_3 по данным ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии [18]. Ошибка не превышает размер символа

рах наночастиц менее 10 нм [12]. При таких размерах в обсуждаемом диапазоне температур наночастицы находятся в суперпарамагнитном (СПМ) состоянии, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных.

В последние годы активно исследуется магнитное поведение редкой полиморфной модификации оксида железа ϵ-Fe_2O_3, которая является метастабильной и существует только в наноразмерном виде. Яркой особенностью является то, что она может быть получена только в присутствии оксида кремния SiO_2 [13, 14]. Поскольку эта модификация оксида железа проявляет огромную коэрцитивность (до 25 кЭ) при комнатной темпеартуре, то возможность ее практического использования вызывает огромный интерес [15]. Подобно переходу в магнетите и гематите, для ϵ-Fe_2O_3 известен магнитный переход в области 80–150 K, обусловленный структурными изменениями [14, 16], в результате которых происходит кардинальное изменение магнитной структуры [13, 14, 17]. На основании данных ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений [18] было показано, что в частицах ϵ-Fe_2O_3 малых размеров, а именно менее 6–7 нм, магнитный переход в области 80–150 K не происходит. Однако указанные экспериментальные методы не позволяют однозначно определить магнитную структуру наночастиц ϵ-Fe_2O_3 таких размеров.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитной структуры наночастиц ϵ-Fe_2O_3 с помощью метода ядерного рассеяния вперед *(Nuclear Forward Scattering* – NFS) с использованием синхротронного излучения. Распределение наночастиц ϵ-Fe_2O_3 по размерам для исследуемого образца находится в интервале 2–9 нм, средний размер – 3.8 нм; детальное описание характеристик исследованных образцов и методика их приготовления представлены в работах [18, 19]. Измерения были выполнены на станции ID18 ESRF (Гренобль, Франция) в рамках эксперимента SC-4708. Магнитное поле прикладывалось параллельно пучку синхротронного излучения. Методика измерений подробно описана в работе [20].

II. Результаты. На рисунке 1a представлена элементарная ячейка ϵ-Fe_2O_3, которая содержит четыре неэквивалентные позиции железа с различным локальным окружением: позиции Fe1, Fe2, Fe3 имеют октаэдрическое окружение лигандов, а позиции Fe4 занимает тетраэдрический узел в структуре. Выполненные исследования изменения магнитной структуры ϵ-Fe_2O_3 методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии при магнитном переходе в области 80–150 K показали, что резкое изменение величины сверхтонкого поля H_{hf} происходит только в позиции железа с тетраэдрическим окружением (Fe4) [13, 14, 21, 22]. На основании этих результатов [18] построена температурная зависимость сверхтонкого поля на ядрах атома железа в позиции с тетраэдрическим окружением Fe4 [14, 17, 18, 21], приведенная на рис. 1b. Указанное поведение является проявлением магнитного перехода, который присущ только крупным частицам, поскольку наночастицы с размером менее 6.5 нм находятся в СПМ состоянии и не вносят вклад в изменение магнитных характеристик в области 80–150 K [18].

Температурная зависимость сверхтонкого поля наглядно демонстрирует отличия в поведении наночастиц разного размера в области магнитного перехода 80–150 K. Прежде всего это заключается в том,

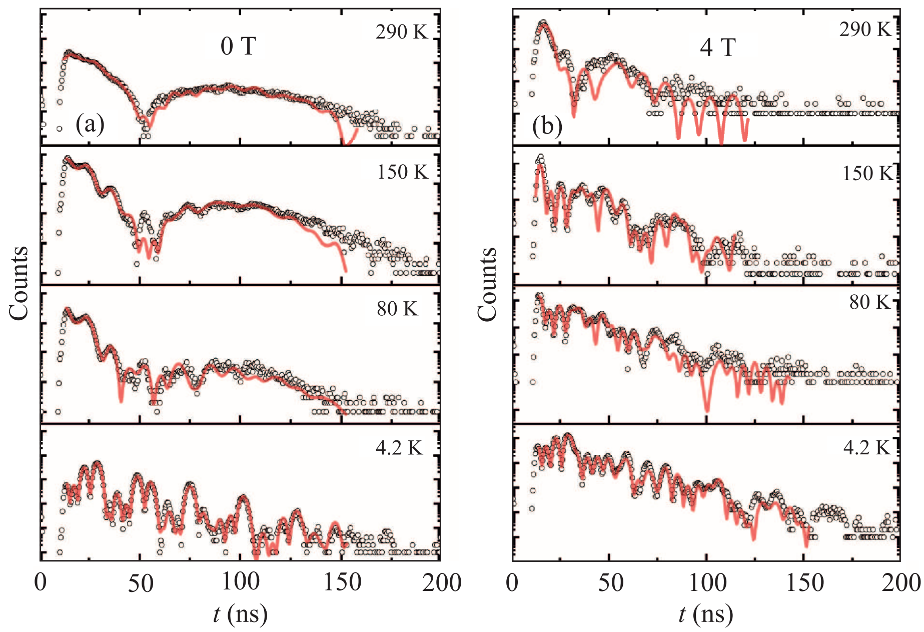

Рис. 2. (Цветной онлайн) Временные спектры ядерного рассеяния вперед образца наночастиц ϵ-Fe_2O_3 со средним размером 3.8 нм, полученные в диапазоне температур 4–290 К без внешнего магнитного поля (a) и во внешнем магнитном поле 4 Тл (b). Для наглядности данные по оси ординат (Counts) представлены в логарифмическом масштабе

что сверхтонкое поле в тетраэдрических позициях железа ϵ-Fe_2O_3 для "больших" частиц (образцы со средним размером частиц 10.5 и 8.0 нм) демонстрирует резкий рост при понижении температуры. Для образца со средним размером $<d> = 6.2$ нм этот рост смещается в более низкие температуры, а в наночастицах со средним размером $<d> = 3.8$ нм (образец, для которого ниже приводятся спектры ядерного рассеяния вперед) характер изменения сверхтонкого поля при уменьшении температуры имеет плавную, почти линейную, функциональную зависимость.

Отсутствие резкого изменения величины H_{hf} для малых частиц (образец $<d> = 3.8$ нм на рис. 1b) косвенно указывает на то, что рост сверхтонкого поля при понижении температуры не вызван магнитным переходом. Это может быть просто результатом процессов СПМ блокировки магнитных моментов малых частиц, которая реализуется с понижением температуры. Как известно, в мессбауэровской спектроскопии СПМ блокировка выражается как возникновение шестилинейчатого спектра (секстета) с ненулевым сверхтонким полем вместо одно- или двулинейчатого спектра с нулевым сверхтонким полем (для СПМ состояния). Ранее для исследуемого образца подробное изучение процессов СПМ блокировки показало, что эти процессы происходят в интервале 50–150 К [18].

Можно предположить, что наблюдаемая (рис. 1b) эволюция зависимости $H_{hf}(H)$ при уменьшении размера частиц (средний размер изменяется от 10.5 до 3.8 нм), является проявлением размерного эффекта, который сказывается на существовании магнитного перехода в ϵ-Fe_2O_3. Более детально выяснить тип магнитной структуры в исследуемом образце ультрамалых частиц ϵ-Fe_2O_3 можно с помощью измерений спектров ядерного рассеяния вперед на синхротронном источнике. В настоящей работе измерения NFS-спектров были выполнены в той же геометрии, как для образца со средним размером частиц 8.0 нм, результаты исследования которого были опубликованы ранее [20, 22].

Измеренные спектры ядерного рассеяния вперед в интервале 4–300 К в поле $H = 0$ Тл и $H = 4$ Тл, приложенном параллельно синхротронному пучку, приведены на рис. 2. В отсутствии внешнего поля (рис. 2a) и температурах 80, 150 и 300 К спектры можно представить в виде модулирующей низкочастотной кривой на фоне магнитных квантовых биений. Последние возникают в результате сложения волн близкой частоты, отвечающих ядерным переходам в ^{57}Fe $\Delta m = \pm 1, 0$ [23]. В свою очередь, несущие низкочастотные биения отражают СПМ состояние магнитных моментов частиц [24, 25], поэтому понижение температуры (процессы СПМ блокировки) приводит к уменьшению этого вклада. Схожее влияние наблюдается при приложении внешнего поля (рис. 2b), поскольку в этом случае магнитные моменты частиц выстраивается преимущественно вдоль направления внешнего поля. Для температуры 300 K в отсутствии внешнего магнитного доля СПМ частиц составляет $\sim 70\,\%$, тогда как во внешнем поле 4 Тл доля таких частиц уменьшается до $\sim 20\,\%$. Оставшаяся СПМ часть ($\sim 20\,\%$) соответствует, очевидно, самым мелким частицам с малыми магнитными моментами, для которых тепловые флуктуации превышают зеемановскую энергию [18, 26]. Отметим, что для исследованного ранее образца со средним размером частиц 8.0 нм [18] при температуре 300 K и в поле 4 Тл СПМ вклад практически отсутствует.

Поляризация магнитных моментов внешними магнитным полем позволяет выполнить анализ их магнитной структуры, поскольку нескомпенсированные моменты частиц в этом случае имеют одно направление. Спектры были обработаны путем подгонки квантовых биений с рядом затухающих во времени гармонических волновых компонент с использованием пакета MOTIF [27], с учетом геометрии эксперимента, поляризации синхротронного излучения и направления внешнего магнитного поля. Результат этой обработки показан сплошными линиями на рис. 2. Точность при обработке экспериментальных данных зависела от качества полученного спектра и для интервала 10–150 нс значение R-фактора не превышало $R = 0.14$ для всех полученных экспериментальных спектров. Полученное качество обработки позволило получить значения сверхтонкого поля с относительной ошибкой менее 1.0 %.

Прежде чем обсуждать полученные в ходе обработки спектров (рис. 2) параметры сверхтонкого поля, обратимся к результатам работы [20], в которой математическая обработка NFS-спектров более крупных частиц ϵ-Fe_2O_3 ($<d> = 8$ нм) однозначно определила магнитную структуру коллинеарного ферримагнетика при температуре 300 K. Это следовало из полевой зависимости сверхтонких полей и хорошо согласуется с известными результатами [21, 28]. Где было показано, что для двух позиций атомов железа (Fe2 и Fe3) наблюдался рост величины сверхтонкого поля на ядре, в то время как для другой пары кристаллографических позиций (Fe1 и Fe4) приложение внешнего поля, напротив, приводило к уменьшению параметра H_{hf}. Поскольку сверхтонкое поле на ядре железа пропорционально магнитному моменту атома, то такое поведение эквивалентно поведению попарно сонаправленных векторов магнитных моментов в позициях Fe2–Fe3 и Fe1–Fe4 соответственно. Это эквивалентно доказательству ферримагнитной структуры маггемита с помощью мессбауэровской спектроскопии [29].

Теперь рассмотрим температурную зависимость сверхтонкого поля для образца с размером частиц $<d> = 3.8$ нм. На рисунке 3 приведены температурные зависимости сверхтонких полей для всех кристаллографических узлов в интервале 4–300 K при значениях внешнего поля 0 и 4 Тл. Нетрудно заметить, что приложение внешнего магнитного поля вызывает, в той или иной степени, рост сверхтонких полей для всех позиций железа в структуре ϵ-Fe_2O_3. Отметим, что этот рост происходит во всем диапазоне температур. Аналогичное поведение, однако, наблюдалось для крупных частиц только в области температур 4–80 K ниже магнитного перехода [20]. Рост значений сверхтонкого поля (магнитного момента) для всех неэквивалентных позиций железа при приложении внешнего поля свидетельствует о том, что ориентация магнитных моментов позиций Fe1, Fe, Fe3, Fe4 совпадает, что не может указывать на ферримагнитное упорядочение для наночастиц размером $<d> = 3.8$ нм. Следовательно, при 300 K ферримагнитная структура для ультрамалых частиц ϵ-Fe_2O_3 не реализуется.

Исходя из того, что в недавней работе [18] было продемонстрировано отсутствие магнитного перехода в области 80–150 K для наночастиц размером менее 7 нм, то логично предположить, что для настоящего образца изменения магнитной структуры в интервале 4–300 K не происходит, поскольку зависиомсть H_{hf} при приложении магнитного поля не изменяется во всем температурном диапазоне и соответствует тому, что наблюдалось для крупных частиц [20], но только в области 4–80 K. Тогда, учитывая результаты дифракции нейтронов [14] и NFS-спектроскопии для более крупных наночастиц [20], для которых было показано, что ниже 80 K формируется неколлинеарная магнитная фаза, можно говорить о том, что для наночастиц ϵ-Fe_2O_3 менее 7 нм неколлинеарная структура сохраняется во всем диапазоне температур 4–300 K.

Таким образом, можно о говорить о наблюдении размерного эффекта для магнитного перехода методом ядерного рассеяния вперед. Кроме того, хорошо известно, что магнитный переход в наночастицах ϵ-Fe_2O_3 имеет общие черты с переходом Морина в гематите, поскольку эти переходы характеризуются изменением знака квадрупольного сдвига для мессбауровских ядер ^{57}Fe [28, 30].

Наиболее вероятной причиной подавления магнитного перехода являются дефекты кристалличе-

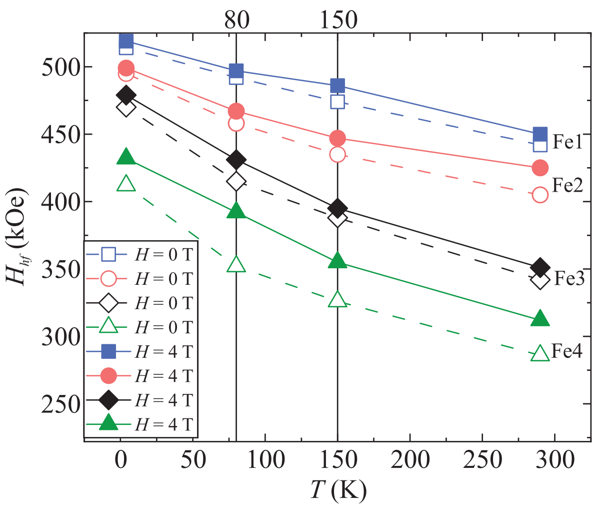

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости сверхтонких полей для четырех неэквивалентных позиций железа в ультрамалых наночастицах ϵ-Fe_2O_3 ($<d> = 3.8$ нм), полученные при анализе NFS-спектров без внешнего поля (пустые символы) и во внешнем поле 4 Тл. Ошибка не превышает размер символа

ской структуры при формировании малых частиц, в первую очередь из-за большой доли атомов, находящихся на поверхности. Как отмечалось в работе [31], в малых наночастицах доля железа в тетраэдрических позициях при 300 К больше, чем значение 25 %, которое определяется кристаллографической структурой вещества [13]. Показано, что при низких температурах распределение железа по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям близко к каноническому (75 % : 25 %) даже в малых частицах [18, 31]. Тогда, учитывая, что уширение мессбауэровской линии наблюдалось именно для тетраэдрического железа в области магнитного перехода даже для крупных частиц [14], то разумно говорить не о физическом перераспределении атомов в кристаллической решетке, а лишь о сильных магнитных неоднородностях в ϵ-Fe_2O_3. Эти неоднородности, вероятнее всего, связаны с большой долей поверхностных состояний атомов в малых частицах, которые могут достигать 50 % от общего числа атомов железа, и способны привести к изменению орбитального вклада в сверхтонкое поле железа, который пропорционален орбитальному магнитному моменту [32].

Как было показано в работе [17], именно для тетраэдрических позиций железа обнаруживается орбитальный момент, который и приводит к изменению сверхтонкого поля в области перехода, несмотря на состояние с симметричной орбитальной оболочкой Fe^{3+} ($3d^5$). Такой орбитальный вклад зависит от атомного состава ближайшего окружения таким же образом, как и орбитальный магнитный момент, что, вероятно, приводит к наблюдаемому эффекту "перераспределения" атомов железа. Также можно отметить бо́льшее различие сверхтонких полей между октаэдрическими и тетраэдрической позициями, чем в более крупных частицах ϵ-Fe_2O_3.

Наблюдаемый размерный эффект подавления магнитного перехода в ультрамалых наночастицах ϵ-Fe_2O_3 эквивалентен замещению части атомов железа на диамагнитные атомы скандия и галлия. Такое замещение уже при концентрации выше 5 % приводит к отсутствию магнитного перехода в наночастицах ϵ-Fe_2O_3 [33]. Можно также отметить, что замещение атомов железа в структуре ϵ-Fe_2O_3 хромом также приводит к подавлению магнитного перехода [34]. Поскольку замещение магнитных атомов увеличивает беспорядок в системе, то эквивалентное увеличение беспорядка при уменьшении размеров наночастиц способно приводить к подавлению магнитного перехода.

III. Заключение. Исследование магнитной структуры ультрамалых наночастицах ϵ-Fe_2O_3 со средним размером 3.8 нм с помощью ядерного рассеяния вперед в широком диапазоне температур 4–300 К и внешних полей 0–4 Тл показало, что для частиц такого размера магнитная структура при 300 К не может быть представлена в виде коллинеарного ферримагнетика, как наблюдалось ранее для образцов с более крупными частицами. Рост сверхтонкого поля на ядрах железа в тетраэдрических позициях в области перехода имеет монотонный характер и связан с процессами СПМ блокировки магнитных моментов наночастиц. Таким образом, неколлинеарная магнитная структура для малых частиц ϵ-Fe_2O_3 сохраняется во всем изученном температурном диапазоне (4–300 К). Соответственно, анализ полевых зависимостей сверхтонких магнитных полей, полученных по результатам обработки экспериментальных данных ядерного рассеяния вперед, не обнаруживает характерного для магнитного перехода в области 80–150 К изменения сверхтонких параметров во всей области температур, что может быть интерпретировано как отсутствие магнитного перехода в ультрамалых наночастицах ϵ-Fe_2O_3 со средним размером 3.8 нм.

Авторы выражают благодарность Александру Чумакову (ESRF) за плодотворное обсуждение результатов и содействие при выполнении эксперимента на станции ID18 Европейского центра синхротронного излучения.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики имени Л. В. Киренского – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” и Института катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. F. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950); https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.819.2.
2. P. B. Fabritchnyi, E. V. Lamykin, A. M. Babechkin, and A. N. Nesmeianov, Solid State Commun. **11**, 343 (1972); https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90246-3.
3. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
4. F. Walz, J. Phys. Condens. Matter **14**, R285 (2002); https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203.
5. M. J. Jackson and B. Moskowitz, Geophys. J. Int. **224**, 1314 (2020); https://doi.org/10.1093/gji/ggaa516.
6. S. Iida, Philos. Mag. B **42**, 349 (1980); https://doi.org/10.1080/01418638008221876.
7. Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, and T. S. Berquó, Geochem. Geophys. Geosyst. **9**, Q10Z01 (2008); https://doi.org/10.1029/2008GC002110.
8. M. A. Chuev, I. N. Mishchenko, S. P. Kubrin, and T. A. Lastovina, JETP Lett. **105**, 700 (2017); https://doi.org/10.1134/S0021364017110042.
9. T. Kim, S. Lim, J. Hong, S. G. Kwon, J. Okamoto, Z. Y. Chen, J. Jeong, S. Kang, J. C. Leiner, J. T. Lim, C. S. Kim, D. J. Huang, T. Hyeon, S. Lee, and J.-G. Park, Sci. Rep. **8**, 5092 (2018); https://doi.org/10.1038/s41598-018-23456-6.
10. Yu. F. Krupyanskii and I. P. Suzdalev, Le Journal de Physique Colloques **35**, C6-407 (1974); https://doi.org/10.1051/jphyscol:1974679.
11. D. Kubániova, L. Kubičková, T. Kmječ, K. Závěta, D. Nižňanský, P. Brázda, M. Klementová, and J. Kohout, J. Magn. Magn. Mat. **475**, 611 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.126.
12. J. Lee, S. G. Kwon, J.-G. Park, and T. Hyeon, Nano Lett. **15**, 4337 (2015); https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00331.
13. E. Tronc, C. Chanéac, and J. P. Jolivet, J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998); https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7817.
14. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, and J. Nogués, Chemistry of Materials **18**, 3889 (2006); https://doi.org/10.1021/cm060993l.
15. S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umeta, K. Nakagawa, and H. Tokoro, Sci. Rep. **6**, 27212 (2016); https://doi.org/10.1038/srep27212
16. J. L. Garcia-Muñoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogués, and M. Gich, Chem. Mater. **29**, 9705 (2017); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03417.
17. Y.-C. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, and J. Nogués, Phys. Rev. B **79**, 094404 (2009); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.094404.
18. D. A. Balaev, Yu. V. Knyazev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, A. I. Lasukov, S. A. Skorobogatov, E. D. Smorodina, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, Ceramics International **51**, 650 (2025); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.048
19. Y. V. Knyazev, D. A. Balaev, V. L. Kirillov, O. A. Bayukov, and O. N. Martyanov, JETP Lett. **108**, 527 (2018); https://doi.org/10.1134/S0021364018200092.
20. Yu. V. Knyazev, A. I. Chumakov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, I. Sergueev, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, Phys. Rev. B **101**, 094408 (2020); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094408.
21. J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubáčková, M. Klementová, E. Šantavá, and A. Lančok, J. Appl. Phys. **117**, 17D505 (2015); https://doi.org/10.1063/1.4907610.
22. Y. V. Knyazev, A. I. Chumakov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, JETP Lett. **110**, 613 (2019); https://doi.org/10.1134/S0021364019210082.
23. G. V. Smirnov, Uspekhi Fizicheskih Nauk **194**, 291 (2024); https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.09.039569.
24. R. Röhlsberger, *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2005); https://doi.org/10.1007/b86125.
25. R. Röhlsberger, J. Bansmann, V. Senz, K. L. Jonas, A. Bettac, K. H. Meiwes-Broer, and O. Leupold, Phys. Rev. B **67**, 245412 (2003); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.245412.
26. S. S. Yakushkin, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, Y. V. Knyazev, O. A. Bayukov, V. L. Kirillov, R. D. Ivantsov, I. S. Edelman, and O. N. Martyanov, Ceramics International **44**, 17852 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.254.
27. Y. V. Shvyd’ko, Hyperfine Interactiions **125**, 173 (2000); https://doi.org/10.1023/A:1012633620524 .
28. J.-L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes, and M. Kurmoo, Hyperfine Interactions **166**, 475 (2006); https://doi.org/10.1007/s10751-006-9311-8.

29. K. Haneda and A. H. Morrish, Phys. Lett. A **64**(2), 259 (1977); https://doi.org/10.1016/0375-9601(77)90736-8.
30. M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orléans, S. Vilminot, C. Estournés, and D. Niznansky, Chemistry of Materials **17**, 1106 (2005); https://doi.org/10.1021/cm0482838.
31. A. A. Dubrovskiy, D. A. Balaev, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, O. N. Pletnev, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, J. Appl. Phys. **118**, 213901 (2015); https://doi.org/10.1063/1.4936838.
32. P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media (2010); https://doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6.
33. M. Polášková, O. Malina, J. Tuček, and P. Jakubec, Nanoscale **14**, 5501 (2022); https://doi.org/10.1039/D2NR00392A.
34. Z. Ma, A. Romaguera, F. Fauth, J. Herrero-Martín, J. L. Garcia-Muñoz, and M. Gich, J. Magn. Magn. Mat. **506**, 166764 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166764.