Магнитные свойства FeBO₃ в низкоспиновом состоянии

Ю. В. Князев¹⁾, Н. В. Казак¹⁾, В. А. Гавричков, С. И. Полукеев, С. Г. Овчинников¹⁾

Институт физики им. Л.В.Киренского

Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН",

660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 12 сентября 2022 г. После переработки 16 сентября 2022 г. Принята к публикации 16 сентября 2022 г.

Экспериментально и теоретически исследованы изменения магнитных свойств монокристаллов FeBO₃ при спиновом кроссовере с ростом давления до 63 ГПа. Одновременные измерения спектров ядерной дифракции и ядерного рассеяния вперед позволили детектировать антиферромагнитное высокоспиновое состояние при малых давлениях до 48 ГПа, обнаружить антиферромагнитное состояние в области с сосуществованием ионов Fe^{3+} в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях в области гистерезиса от 48 до 54 ГПа. Выше 58 ГПа наблюдается только LS состояние, магнитный порядок отсутствует до 9 К. Анализ изменений обменных взаимодействий в результате спинового кроссовера привел к выводу о наличии конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных вкладов, практически компенсирующих друг друга. Возможная температура Нееля в LS состоянии не более 7 К, что не позволило наблюдать упорядоченное состояние в нашем эксперименте.

DOI: 10.31857/S1234567822200095, EDN: koyuum

I. Введение. Большое число оксидов железа с Fe³⁺ и Fe²⁺ ионами демонстрируют спиновый кроссовер между HS и LS-состояниями с ростом давления в интервале $P_c = 50-70 \,\Gamma \Pi a$ [1-8]. При нормальном давлении большинство этих оксидов являются моттовскими изоляторами с антиферромагнитным (АФМ) порядком в HS-состоянии [9]. Кристаллы с ${\rm Fe}^{2+}$ ионами выше P_c имеют спин S = 0 и немагнитны. Кристаллы с Fe^{3+} ионами выше P_c имеют $S = \frac{1}{2}$ в LS-состоянии и могли бы быть магнитноупорядочены. Магнитные свойства при высоких давлениях обычно измеряются методами лабораторной мессбауэровской спектроскопии или с использованием синхротронного излучения (NFS – ядерное рассеяние вперед). Для HS-состояния FeBO₃ NFS-спектры показали рост температуры Нееля от 350 К при атмосферном давлении до 600 К при $P = 47 \Gamma \Pi a$ [10].

Магнитный коллапс и резкое уменьшение энергии края оптического поглощения обнаружены в точке кроссовера при $P_c = 47 \,\Gamma \Pi a$ [11]. Выше P_c в LS-состоянии температурные зависимости NFSспектров были интерпретированы в работе [10] как проявление AФM порядка ниже 50 К. Следует отметить, что симметрия кристалла FeBO₃ не меняется в случае спинового кроссовера, но объем элементарной ячейки и параметры решетки меняются скачком

в результате изоструктурного фазового перехода 1го рода. Причина таких скачков связана с заметным (до 10%) различием ионных радиусов HS и LS ионов. Недавние тщательные измерения рентгеновской дифракции и мессбауэровских спектров также подтвердили изоструктурный характер спинового кроссовера в FeBO₃ [12] с сохранением структуры исходного кристалла, по крайней мере, до 105 ГПа. При 106 ГПа обнаружен переход из структуры $\bar{R3}c$ в C2/c [12]. Вопрос о магнитных свойствах LS-состояния остался открытым. Две точки с $T_N = 50 \,\mathrm{K}$ на фазовой диаграмме [10] относятся к области гистерезиса, где сосуществуют HS и LS-состояния, поэтому магнитный порядок может быть индуцирован наличием HS состояний. В работе [12] сосуществование ионов Fe³⁺ в HS и LS состояниях обнаружено вплоть до 140 ГПа с величиной $T_N = 60$ К. Более того, в теоретической работе [13] обсуждалось появление ферромагнитных (ФМ) обменных взаимодействий в низкоспиновом состоянии. Таким образов, возможно изменение типа магнитного порядка.

В настоящей работе описаны результаты экспериментальных измерений магнитной структуры FeBO₃ на синхротроне DESY по оригинальной методике, предложенной И. Сергеевым. Подробности эксперимента можно найти в отчете [14]. Измерялись времяпролетные спектры ядерного рассеяния вперед (NFS) и ядерной дифракции (ND) для (111) и (222) рефлексов с использованием натуральных (для NFS)

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



Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектры NFS и (b) – ядерной дифракции для монокристалла FeBO₃ при комнатной температуре и нормальном давлении для двух рефлексов (111) и (222). Сплошные линии показывают результаты обработки

и обогащенных (для ND) кристаллов ⁵⁷FeBO₃ при давлениях 0-70 ГПа и температурах 9-300 К. Образцы помещались в камеру высокого давления с алмазными наковальнями (DAC) вместе с рубиновым чипом и Ne в качестве передающей давление среды, использовались бериллиевые гаскеты. Камера высокого давления находилась в криостате. Небольшое ($\sim 50 \, \Im$) внешнее магнитное поле было приложено для намагничивания образца вдоль направления рентгеновского луча. При таких условиях времяпролетные спектры NFS и ND качественно отличаются для ФМ и АФМ упорядочения [15]. В то время как рефлекс (222) существует для любых магнитных структур, рефлекс (111) характерен только для АФМ состояния. Для обработки полученных спектров использовался пакет программ CONUSS, в котором учитывается выбранная геометрия эксперимента ядерной дифракции [16]. Таким образом, предложенная методика позволяет получить надежные и однозначные выводы.

II. Экспериментальные результаты. Спектры NFS и ND FeBO₃ при нормальном давлении показаны на рис. 1 при комнатной температуре, их вид подтверждает наличие АФМ дальнего порядка. Параметры сверхтонкой структуры по данным NFS и ND близки друг другу. Найденное значение сверхтонкого поля 43.5 Тл соответствует предыдущим данным [17]. Из дифракционных спектров видно, что квантовые биения для направлений (222) и (111) практически совпадают, это возможно благодаря периоду магнитной решетки [18]. Поскольку выбранное кристаллографическое направление (222) учитывает все квантовые биения, в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением данных именно для этого направления.

Изменения формы спектров при комнатной температуре, вызванные ростом приложенного гидростатического давления, показаны на рис. 2. Они тривиальны до давления 48 ГПа, в этом диапазоне давлений сверхтонкое поле монотонно растет от 34.5 до 48.6 Тл. Эти значения близки к полученным ранее в HS-состоянии [10]. Монотонный рост величины сверхтонкого поля связан с увеличением перекрытия электронных волновых функций. При достижении критического давления $P_c = 48$ ГПа (это значение в работе [10] составляет 46.5 ГПа, небольшие различия,



Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектры NFS и (b) – ядерной дифракции FeBO₃ для разных давлений при комнатной температуре. Сплошные линии показывают результаты обработки спектров

очевидно, связаны с погрешностью измерения давления в камерах с алмазными наковальнями ~ 3 ГПа) мы наблюдаем резкое изменения вида спектров. При $P > P_c$ остаются только низкочастотные биения, обусловленные квадрупольными ядерными переходами. Такие изменения свидетельствуют о спиновом кроссовере между HS и LS-состояниями ионов Fe³⁺ и о подавлении магнитного порядка при комнатной температуре.

Отметим, что причиной кроссовера между конфигурациями $|{}^{6}A_{1}\rangle \rightarrow |{}^{2}T_{2}\rangle$ является рост кубической компоненты энергии кристаллического поля 10Dq в соответствии с диаграммами Танабе–Сугано для d^{5} -ионов. Поскольку в низкоспиновом состоянии спин иона равен $S = \frac{1}{2}$, то возможно магнитное упорядочение и выше P_{c} . В простейшем предположении о неизменности межатомного обменного взаимодействия от давления величина T_{N} должна уменьшиться пропорционально фактору S(S + 1), равному 35/4для HS и 3/4 для LS, т.е. можно ожидать АФМ в низкоспиновом состоянии ниже 30 К. Интересная ситуация наблюдалась при давлении 51.6 ГПа, соответствующему двухфазной области внутри петли гистерезиса. Перед охлаждением при давлении 47.9 ГПа образец показывал магнитные биения. При охлаждении до 18 К магнитные биения исчезают в центре образца, но сохраняются на краю образца. Эти две точки видны для рефлекса (222). Одна точка соответствует HS-фазе, а другая – LS-фазе, расстояние между ними около 3 мм. При давлении выше 53.9 ГПа, времяпролетные спектры показывают только квадрупольные биения, соответствующие низкоспиновому состоянию (что видно из дифракционных данных). Типичные временные спектры NFS и ядерной дифракции для давления 60.4 ГПа при температуре 9 К показаны на рис. 3. Видно, что магнитный порядок в низкоспиновом состоянии отсутствует выше 9 К.

Обработка этих спектров показала существование двух состояния железа в парамагнитном состоянии (в отличие от обычных условий) с величинами квадрупольного расщепления $\Delta E_Q = 1.85$ мм/с и $\Delta E_Q = 2.25$ мм/с, соответственно. Мы отмечаем одинаковую атомную долю этих LS-состояний Fe³⁺. Обнаруженные нами два состояния железа согласуются с наблюдениями авторов в работе [12]. Несмотря



Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектры ядерной диффракции и (b) – *NFS* при температуре 9 К и давлении 60.4 ГПа

на то, что в этой работе атомная доля этих состояний имеет соотношение около 1:2, мы можем однозначно говорить о наличии двух разных характерных локальных искажений на ядрах железа в кристалле. И это является следствием нескомпенсированного электрона оболочки Fe³⁺ в LS-состоянии. В то же время, в нашем эксперименте мы не наблюдаем признаков нахождения железа в высокоспиновом состоянии в отличие от данных [12]. Некоторое различие значений ΔE_Q , на наш взгляд, не может быть связано с сосуществованием LS и HS-фаз ввиду близости значений.

III. Теоретические результаты. Для металлов и сплавов параметры эффективного гейзенберговского гамильтониана могут быть рассчитаны в рамках теории функционала плотности [19]. Для FeBO3 и других моттовских изоляторов такой подход неприменим, поскольку не учитывает сильные электронные корреляции. Недавно было предложено некоторое обобщение DFT подхода для сильно коррелированных систем типа эффективной *s*-*d*-модели [20], которое неприменимо для случая FeBO₃. Поэтому мы воспользуемся многоэлектронным подходом [21], который для случая спиновых кроссоверов необходимо обобщить с учетом не только основного, но и возбужденного состояний, которые в результате кроссовера меняются местами. Такое обобщение расчета суперобменного взаимодействия в моттовских изоляторах с учетом различных многоэлектронных термов катиона было сделано в наших работах [13, 22]. На рисунке 4 показано локальное окруже-

Письма в ЖЭТФ том 116 вып. 7-8 2022

ние центрального катиона из A-подрешетки. Из этого рисунка видно, что наибольший вклад в суперобмен Fe(A)–Fe(B) связан с перескоками через анион кислорода из BO₃-группы с углом связи, близким к 120 градусам. 180-градусное взаимодействие вдоль вертикальной оси на рис. 4 формируется для катионов, следующих за ближайшими.



Рис. 4. (Цветной онлайн) Локальное окружение центрального катиона из А-подрешетки (серый кружок) и шесть ближайших соседей из подрешетки В (синие кружки). Кислородные треугольники из ВО₃-групп показаны голубым цветом. Группы ВО₃ дают большой вклад в формирование химической связи, ионы бора показаны пустыми кружками

В рамках модели Хаббарда суперобменное взаимодействие появляется во втором порядке теории возмущений по параметру $\frac{t}{U} \ll 1$ [23, 24]. Этот механизм не противоречит традиционной картине перескоков катион-лиганд-катион, поскольку параметр t эффективной модели Хаббарда выражается через параметр p - d перескоков t_{pd} . Обменное взаимодействие возникает как следствие рождения и последующего уничтожения виртуальных электрон-дырочных пар. В начальный момент времени имеется два соседних катиона со спином $S = \frac{1}{2}$ в конфигурации d^1 . Виртуальный перескок электрона с атома 1 на атом 2 приводит к появлению дырки на атоме 1 в конфигурации d^0 и электрона на атоме 2 в конфигурации d^2 . Обратный перескок уничтожает вирту-

альную электрон-дырочную пару и восстанавливает исходные $S = \frac{1}{2}$ конфигурации d^1 , связанные обменом $J = \frac{4t^2}{U}$. Этот известный механизм формирования суперобменного взаимодействия в модели Хаббарда приведен здесь для пояснения многоэлектронных расчетов обменного взаимодействия с учетом возбужденных термов [13, 22]. В многоэлектронном случае мы рассматриваем два иона в электронейтральных конфигурациях d^n (d^5 для Fe³⁺) с учетом всех необходимых термов (в данном случае HS, LS). Межатомный перескок приводит в формированию дырочных состояний в конфигурации d^{n-1} (d^4 здесь) и электронных в конфигурации d^{n+1} (d^6 здесь). Используя проекционные свойства операторов Хаббарда, построенных на базисе многоэлектронных термов электронейтральной, дырочной и электронной конфигураций, мы обобщили метод расчета суперобменного взаимодействия для модели Хаббарда [25] на случай произвольных многоэлектронных конфигураций [13]. Этот подход позволил записать полное обменное взаимодействие в виде суммы парциальных вкладов от различных термов, не только от основного, но и возбужденных. Таким образом, мы можем разделить вклады от HS и LS-термов и проследить изменения обменного взаимодействия при спиновом кроссовере [22].

Все возможные электрон-дырочные виртуальные возбуждения из HS и LS-конфигураций Fe^{3+} ионов показаны на рис. 5. Электронейтральные термы мы нумеруем индексом n_0 , термы с формирование дополнительного электрона – индексом e, термы с удалением одного электрона и формированием дырки – индексом h. Эти термы различаются для случая высокоспиновых и низкоспиновых конфигураций электронейтрального иона.

Гамильтониан суперобменного взаимодействия можно записать, используя модель Гейзенберга

$$\hat{H}_s = -\sum_{i \neq j} J_{ij}^{\text{tot}} \left(\hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{in_0}^{(h)} \hat{n}_{jn_0}^{(e)} \right)$$
(1)

с обменным взаимодействием

$$J_{ij}^{\text{tot}} = \sum_{he} \frac{J_{ij} \left(n_0 h, n_0 e \right)}{\left(2S_h + 1 \right) \left(2S_{n_0} + 1 \right)}.$$
 (2)

Выражение (2) определяется суммой всех возможных виртуальных электрон-дырочных процессов рождения и уничтожения (названных обменными петлями в работе [13]). Знак кажлого парциального вклада легко определяется следующим правилом: если спины дырочного и электронного терма равны $S_h = S_e$, то взаимодействие носит АФМ характер. Если спины электронных и дырочных термов отличаются, $S_h = S_e \pm 1$, то взаимодействие имеет ФМ знак. Полный обмен есть сумма АФМ и ФМ вкладов. Такое же правило определения знака суперобмена было получено ранее в работе [21] для обменного взаимодействия ионов в основном состоянии. Что касается величины каждого вклада, она имеет стандартный вид второго порядка теории возмущений $\sim \frac{t^2}{U_{\rm eff}}$, где эффективный параметр Хаббарда для каждой обменной петли определяется энергиями участвующих термов как $E(d^{n-1})+E(d^{n+1})-2E(d^n)$. Например, энергии низкоспиновых термов, участвующих в формировании АФМ вклада $J_{3T_13T_2}^{\rm AFM}$ (120°) могут быть записаны следующим образом:

$$E(d^4, {}^3T_1) = E_c(d^4) - 3J_H - 16Dq, \qquad (3)$$

$$E(d^5, {}^2T_2) = E_c(d^5) - 4J_H - 20Dq, \qquad (4)$$

$$E(d^6, {}^3T_2) = E_c(d^6) - 7J_H - 14Dq.$$
(5)

Здесь $E_c(d^n)$ есть независимая от величины спина часть кулоновской энергии иона. 10Dq есть энергия кубического кристаллического поля, и хундовский обменный параметр J_H приводит к понижению энергии каждой пары электронов с параллельными спинами. Параметр Хаббарда $U = E_c(d^4) + E_c(d^6) - 2 \cdot E_c(d^5)$. При низких давлениях в HS состоянии оба вклада $J_{5}E^{5}E(180^{\circ})$ и $J_{5E^{5}T_{2}}(120^{\circ})$ имеют АФМ знак, поскольку $S_e = S_h = \frac{3}{2}$. С ростом давления кристаллическое поле увеличивается. При достижении критического давления P_c достигается величина $10Dq = 3J_H$, происходит спиновый кроссовер, и HS основной терм $|{}^{6}A_{1}\rangle$ Fe³⁺ иона сменяется на $|{}^{2}T_{2}\rangle$ LS. В LS-состоянии 180° е_q-связь исчезает и 120°-обмен с шестью ближайшими соседями также изменяется. На рисунке 5b показаны четыре обменных вклада $J_{3T_1^3T_2}^{\text{AFM}}(120^\circ) J_{3T_1^{-1}T_1}^{\text{FM}}(120^\circ), J_{1T_2^{-3}T_2}^{\text{FM}}(120^\circ), J_{1T_2^{-1}T_1}^{\text{FM}}(120^\circ),$ $J_{1T_2^{-1}T_1}^{\text{AFM}}(120^\circ),$ два из которых ФМ и два АФМ характера. Все вклады формируются одинаковым перекрытием t_{2q} и e_q орбиталей с параметром перескока t. Полный обмен в LS состоянии равен $J_{\text{tot}}(120^{\circ}) =$ $= \left(J_{{}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2}}^{\text{AFM}} - J_{{}^{3}T_{1}{}^{1}T_{1}}^{\text{FM}}\right) + \left(J_{{}^{1}T_{2}{}^{1}T_{1}}^{\text{AFM}} - J_{{}^{1}T_{2}{}^{3}T_{2}}^{\text{FM}}\right).$ Парци-альные вклады могут быть записаны следующим образом

$$J_{{}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2}}^{\text{AFM}} = \frac{4t^{2}}{\Delta} \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right),$$

Eq. $\Delta \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right) = U + 10Dq - 2J_{H},$ (6)

$$J_{3T_{1}3T_{2}}^{AFM} = \frac{4t^{2}}{\Delta} \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right),$$

rge $\Delta \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right) = U + 10Dq - J_{H},$ (7)

Письма в ЖЭТФ том 116 вып. 7-8 2022



Рис. 5. (Цветной онлайн) Схема формирования Fe-O-Fe суперобмена: (а) – Крестом отмечено заполненное HS основное состояние при давлении $P < P_c$. Синим и зеленым цветом показаны электронные и дырочные возбуждения с ненулевыми матричными элементами, формирующие АФМ обмен между ближайшими соседями $J_{5E5T^2}^{AFM}$ (120-градусный обмен) и между следующими соседями J_{5E5E}^{AFM} (180-градусный обмен). Пунктирные и сплошные линии обозначают t_{2g} и e_g виртуальные электроны и дырки. (b) – Крестом отмечено заполненное LS-состояние при высоких давлениях $P > P_c$. FM-вклады $J_{3T_1^{-1}T_1}^{FM}$ (120°), $[J_{1T_2^{-3}T_2}^{FM}$ (120°) помечены красным и желтым цветами, АФМ вклады $J_{3T_1^{-3}T_2}^{AFM}$ (120°), $J_{1T_2^{-1}T_1}^{AFM}$ (120°) отмечены синим и зеленым цветом

$$J_{1T_{2}3T_{2}}^{FM} = \frac{4t^{2}}{\Delta} \left({}^{1}T_{2}{}^{3}T_{2} \right),$$

rge $\Delta \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right) = U + 10Dq - J_{H},$ (8)

$$J_{1T_{2}^{1}T_{1}}^{AFM} = \frac{4t^{2}}{\Delta} \left({}^{1}T_{2}{}^{1}T_{1} \right),$$

где $\Delta \left({}^{3}T_{1}{}^{3}T_{2} \right) = U + 10Dq.$ (9)

Сумма вкладов (6)–(9) дает полный обмен в низкоспиновом состоянии. В точке кроссовера, где $10Dq = 3J_H$, этот обмен можно записать в компактной форме

$$J_{LS} = \frac{4t^2 J_H^2}{(3(U+J_H)(U+2J_H)(U+3J_H))} \,. \tag{10}$$

Аналогично можно записать суперобменное взаимодействие для высокоспинового состояния в точке кроссовера

$$J_{\rm HS} = \frac{2t^2}{(15(U+J_H))},\tag{11}$$

$$\frac{J_{\rm LS}}{J_{\rm HS}} \left(P = P_c \right) = \frac{10J_H^2}{(U+2J_H)(U+3J_H)}.$$
 (12)

Типичные значения параметров для FeBO₃, найденные из сопоставления с экспериментальными данными [10], равны U = 4.2 эВ, $J_H = 0.7$ эВ. С этими параметрами отношение (12) равно 0.14. В приближении среднего поля можно записать $T_N = JzS(S + 1)/3$ с $S = \frac{5}{2}$ для HS и $S = \frac{1}{2}$ для LS, отношение

Письма в ЖЭТФ том 116 вып. 7-8 2022

 $T_N(\text{LS})/T_N(\text{HS})$ при $P = P_c$ равно 0.012. Температура Нееля перед кроссовером в HS состоянии равняется 600 K [10], для температуры Нееля в LS находим $T_N(P > P_c) = 7.2$ K. Как известно, в приближении среднего поля температура Нееля в 2–3 раза выше экспериментального значения, так что более реалистичная оценка возможной температуры магнитного упорядочения в низкоспиновом состоянии будет 2–3 K.

IV. Заключение. Использованный в настоящей работе метод ядерной дифракции позволяет разделить ФМ и АФМ порядок, в отличие от измерений мессбауэровских спектров и спектров ядерного рассеяния вперед. Спектры ядерной дифракции, измеренные для рефлекса (222), имеют место и для ΦM , и для АФМ порядка. В то же время спектры для рефлекса (111) характерны только для АФМ порядка. Обнаруженное нами сосуществование HS и LS состояний в интервале давлений 48-54 ГПа связано с двухфазностью системы в области гистерезиса фазового перехода первого рода. Приведенные выше теоретические оценки объясняют отсутствие магнитного упорядочения в низкоспиновом состоянии при измерениях выше 9 К. Резкое понижение обменного взаимодействия выше точки кроссовера обусловлено значительной компенсацией АФМ и ФМ вкладов. Отметим, что в высокоспиновом состоянии нет ФМ вкладов в обменное взаимодействие.

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Российского научного фонда #18-12-00022.

Авторы благодарны А. Чумакову за предоставленные образцы монокристаллов, обогащенных изотопом ⁵⁷Fe, и И. Сергееву, К. Глазырину, О. Леопольду, Р. Руферу, А. Джафари и Р. Штейнбрюгге за проведение измерений в условиях, когда российские заявители проекта не могли выехать на эксперимент в DESY из-за КОВИДа.

- I. S. Lyubutin and A.G. Gavriliuk, Phys.-Uspekhi 52, 989 (2009).
- R. Sinmyo, C. McCammon, and L. Dubrovinsky, American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials 102, 1263 (2017).
- J.-F. Lin, S. Speziale, Z. Mao, and H. Marquardt, Rev. Geophys. 51, 244 (2013).
- C. McCammon, K. Glazyrin, A. Kantor, I. Kantor, I. Kupenko, O. Narygina, V. Potapkin, C. Prescher, R. Sinmyo, A. Chumakov, R. Rüffer, I. Sergueev, G. Smirnov, and L. Dubrovinsky, High Pressure Research 33, 663 (2013).
- V. Cerantola, C. McCammon, I. Kupenko, I. Kantor, C. Marini, M. Wilke, L. Ismailova, N. Solopova, A. Chumakov, S. Pascarelli, and L. Dubrovinsky, American Mineralogist **100**, 2670 (2015).
- I. Y. Kantor, L. Dubrovinsky, and C. McCammon, Phys. Rev. B 73, 100101 (2006).
- S. Aksenov, A. Mironovich, I.S. Lyubutin, A.G. Ivanova, I. Troyan, R.A. Sadykov, S.S. Saxen-Montua, and A.G. Gavriliuk, JETP Lett. **114**, 742 (2021).
- Y.S. Orlov, S. Nikolaev, and S. Ovchinnikov, JETP 129, 1062 (2019).
- S. Ovchinnikov, V. Rudenko, N. Kazak, I. Edelman, and V. Gavrichkov, JETP 131, 177 (2020).

- A. Gavriliuk, I. Trojan, I. Lyubutin, S. Ovchinnikov, and V. Sarkissian, JETP 100, 688 (2005).
- I. Troyan, M. Eremets, A. Gavrilyuk, I. Lyubutin, and V. Sarkisyan, JETP 78, 13 (2003).
- W. Xu, W. Dong, S. Layek, M. Shulman, K. Glazyrin, E. Bykova, M. Bykov, M. Hanfland, M.P. Pasternak, I. Leonov, E. Greenberg, and G.Kh. Rozenberg, Sci. Rep. 12, 1 (2022).
- V. Gavrichkov, S. Polukeev, and S. Ovchinnikov, JETP 127, 713 (2018).
- 14. N. Kazak, Nfs and nd measurements on febo3. Experimental report desy # 11009361, petra iii p01.
- R. Röhlsberger, Nuclear condensed matter physics with synchrotron radiation, Springer Science & Business Media, Berlin (2004), v. 208.
- 16. W. Sturhahn, Hyperfine Interactions 125, 149 (2000).
- M. Eibschütz, L. Pfeiffer, and J. Nielsen, J. Appl. Phys. 41, 1276 (1970).
- M. Pernet, D. Elmale, and J.-C. Joubert, Solid State Commun. 8, 1583 (1970).
- A.I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, and V. Gubanov, J. Magn. Magn. Mater. 67, 65 (1987).
- E. Stepanov, S. Brener, F. Krien, M. Harland, A. Lichtenstein, and M. Katsnelson, Phys. Rev. Lett. 121, 037204 (2018).
- V. Y. Irkhin and Y. P. Irkhin, Physica Status Solidi (b) 183, 9 (1994).
- V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **101**, 094409 (2020).
- P. W. Anderson, in *Solid state physics*, Elsevier, N.Y., London (1963), v. 14, p. 99.
- L. Bulaevski, E. Nagaev, and D. Khomskii, JETP 27, 836 (1968).
- K. Chao, J. Spalek, and A. Oles, Journal of Physics C: Solid State Physics, 10, L271 (1977).