Магнитные свойства FeBO₃ в низкоспиновом состоянии

 $HO. B. Kнязев^{1)}, H. B. Kазак^{1)}, B. A. Гавричков, C. И. Полукеев, C. Г. Овчинников^{1)}$

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 $FeBO_3$ при спиновом кроссовере с ростом давления до $63\,\Gamma\Pi a$. Одновременные измерения спектров ядерной дифракции и ядерного рассеяния вперед позволили детектировать антиферромагнитное высокоспиновое состояние при малых давлениях до $48\,\Gamma\Pi a$, обнаружить антиферромагнитное состояние в области с сосуществованием ионов Fe^{3+} в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях в области гистерезиса от $48\,$ до $54\,$ $\Gamma\Pi a$. Выше $58\,$ $\Gamma\Pi a$ наблюдается только LS состояние, магнитный порядок отсутствует до $9\,$ K. Анализ изменений обменных взаимодействий в результате спинового кроссовера привел к выводу о наличии конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных вкладов, практически компенсирующих друг друга. Возможная температура Heeля в LS состоянии не более $7\,$ K, что не позволило наблюдать упорядоченное состояние в нашем эксперименте.

DOI: 10.31857/S1234567822200095, EDN: koyuum

І. Введение. Большое число оксидов железа с ${
m Fe^{3+}}$ и ${
m Fe^{2+}}$ 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 НЅ-состоянии [9]. Кристаллы с $\mathrm{Fe^{2+}}$ ионами выше P_c имеют спин $\mathrm{S}=0$ 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 $600 \,\mathrm{K}$ при $P = 47 \,\mathrm{\Gamma\Pi a}$ [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 NFS-спектров были интерпретированы в работе [10] как проявление АФМ порядка ниже $50\,\mathrm{K}$. Следует отметить, что симметрия кристалла FeBO_3 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 НЅ состояний. В работе [12] сосуществование ионов Fe³⁺ в HS и LS состояниях обнаружено вплоть до 140 ГПа с величиной $T_N = 60 \, \mathrm{K}$. 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

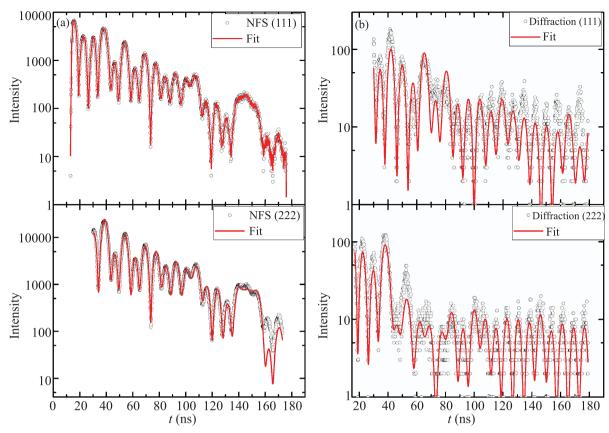


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) — Спектры NFS и (b) — ядерной дифракции для монокристалла $FeBO_3$ при комнатной температуре и нормальном давлении для двух рефлексов (111) и (222). Сплошные линии показывают результаты обработки

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 ($\sim 50\,\Theta$) 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 $FeBO_3$ 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 $48\,\Gamma\Pi a$, в этом диапазоне давлений сверхтонкое поле монотонно растет от 34.5 до $48.6\,\mathrm{Tn}$. 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 $P_c=48\,\Gamma\Pi a$ (это значение в работе [10] составляет $46.5\,\Gamma\Pi a$, небольшие различия,

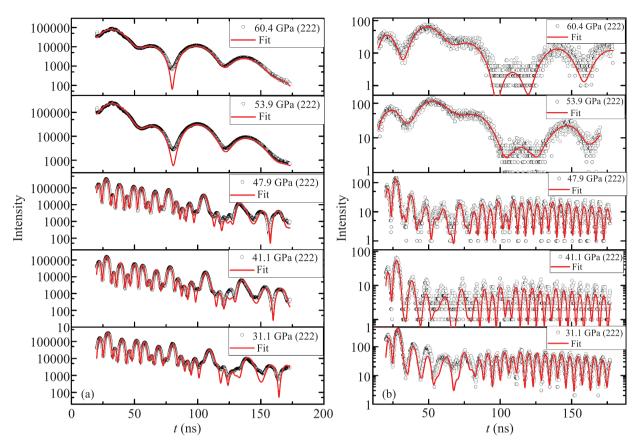


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектры NFS и (b) – ядерной дифракции FeBO₃ для разных давлений при комнатной температуре. Сплошные линии показывают результаты обработки спектров

очевидно, связаны с погрешностью измерения давления в камерах с алмазными наковальнями $\sim 3\,\Gamma\Pi a)$ 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 ${\rm Fe}^{3+}$ и о подавлении магнитного порядка при комнатной температуре.

Отметим, что причиной кроссовера между конфигурациями $|{}^6A_1\rangle \to |{}^2T_2\rangle$ 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 35/4 для HS и 3/4 для LS, т.е. можно ожидать AФM в низкоспиновом состоянии ниже 30 К. Интересная ситуация наблюдалась при давлении 51.6 ГПа, соответствующему двухфазной области внутри петли гисте-

резиса. 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 НS-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 $\Delta E_Q=1.85\,\mathrm{mm/c}$ и $\Delta E_Q=2.25\,\mathrm{mm/c}$, соответственно. Мы отмечаем одинаковую атомную долю этих LS-состояний Fe³+. Обнаруженные нами два состояния железа согласуются с наблюдениями авторов в работе [12]. Несмотря

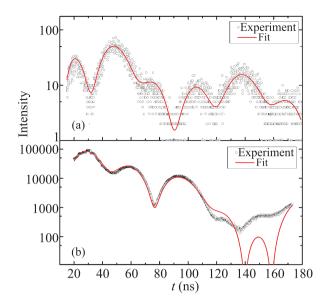


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) — Спектры ядерной диффракции и (b) — NFS при температуре 9 К и давлении $60.4\,\Gamma\Pi a$

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 $\mathrm{Fe^{3+}}$ 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 окружение 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 BO_3 -группы с углом связи, близким к 120 градусам. 180-градусное взаимодействие вдоль вертикальной оси на рис. 4 формируется для катионов, следующих за ближайшими.

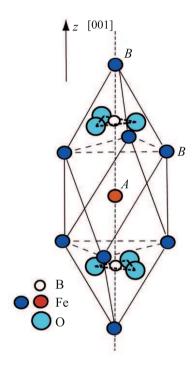


Рис. 4. (Цветной онлайн) Локальное окружение центрального катиона из A-подрешетки (серый кружок) и шесть ближайших соседей из подрешетки B (синие кружки). Кислородные треугольники из BO_3 -групп показаны голубым цветом. Группы BO_3 дают большой вклад в формирование химической связи, ионы бора показаны 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 виртуальную 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 Fe^{3+}) 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 $\mathrm{Fe^{3+}}$ 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

$$J_{ij}^{\text{tot}} = \sum_{he} \frac{J_{ij} (n_0 h, n_0 e)}{(2S_h + 1) (2S_{n_0} + 1)}.$$
 (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 $\Lambda\Phi M$ 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 $J_{3T_1}^{\rm AFM}$ (120°) могут быть записаны следующим образом:

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

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

$$E(d^6, {}^3T_2) = E_c(d^6) - 7J_H - 14Dq.$$
 (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_{5E^5E} (180°) и $J_{^5E^5T_2}$ (120°) 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 $|{}^6A_1\rangle$ Fe³⁺ иона сменяется на $|{}^2T_2\rangle$ LS. В LS-состоянии 180° e_q —связь исчезает и 120° -обмен с шестью ближайшими соседями также изменяется. На рисунке 5b показаны четыре обменных вклада $J_{3T_1}^{\hat{A}FM}$ (120°) $J_{3T_1^{1}T_1}^{FM}$ (120°), $J_{1T_2^{3}T_2}^{FM}$ (120°), $J_{1T_2^{3}T_2}^{FM}$ (120°), два из которых ФМ и два АФМ характера. Все вклады формируются одинаковым перекрытием t_{2g} и e_g орбиталей с параметром перескока t. Полный обмен в LS состоянии равен $J_{\rm tot}\,(120^\circ)=$ $= \left(J_{^3T_1{}^3T_2}^{\rm AFM} - J_{^3T_1{}^1T_1}^{\rm FM}\right) + \left(J_{^1T_2{}^1T_1}^{\rm AFM} - J_{^1T_2{}^3T_2}^{\rm FM}\right).$ Парциальные вклады могут быть записаны следующим образом

$$J_{^{3}T_{1}{}^{3}T_{2}}^{\mathrm{AFM}}=4t^{2}/\!\!\Delta\left(^{3}T_{1}{}^{3}T_{2}\right),$$
 где $\Delta\left(^{3}T_{1}{}^{3}T_{2}\right)=U+10Dq-2J_{H},$ (6)

$$J_{^3T_1{}^3T_2}^{AFM} = {^4t^2}/_{\Delta} \left({^3T_1{}^3T_2}\right),$$
 где $\Delta \left({^3T_1{}^3T_2}\right) = U + 10Dq - J_H,$ (7)

Письма в ЖЭТФ том 116 вып. 7-8 2022

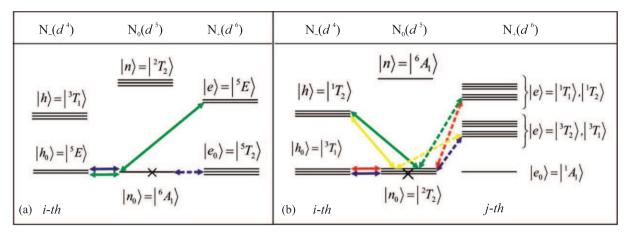


Рис. 5. (Цветной онлайн) Схема формирования Fe-O-Fe суперобмена: (а) — Крестом отмечено заполненное HS основное состояние при давлении $P < P_c$. Синим и зеленым цветом показаны электронные и дырочные возбуждения с ненулевыми матричными элементами, формирующие АФМ обмен между ближайшими соседями J_{5E5T2}^{AFM} (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 $J_{3T_11T_1}^{FM}$ (120°), $[J_{1T_23T_2}^{FM}$ (120°) помечены красным и желтым цветами, АФМ вклады $J_{3T_13T_2}^{AFM}$ (120°), $J_{1T_21T_1}^{AFM}$ (120°) отмечены синим и зеленым цветом

$$J_{^{1}T_{2}^{3}T_{2}}^{FM}=\frac{4t^{2}}{\Delta}\left(^{1}T_{2}^{3}T_{2}\right),$$
 где $\Delta\left(^{3}T_{1}^{3}T_{2}\right)=U+10Dq-J_{H},$ (8)

$$\begin{split} J_{^{1}T_{2}^{1}T_{1}}^{AFM} &= 4t^{2} / \Delta \left(^{1}T_{2}^{1}T_{1}\right), \end{split}$$
 где $\Delta \left(^{3}T_{1}^{3}T_{2}\right) = U + 10Dq. \tag{9}$

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

$$J_{LS} = \frac{4t^2 J_H^2}{(3(U + J_H)(U + 2J_H)(U + 3J_H))}.$$
 (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 FeBO $_3$, найденные из сопоставления с экспериментальными данными [10], равны $U=4.2\,\mathrm{9B},\ J_H=0.7\,\mathrm{9B}.$ 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

 $T_N(\mathrm{LS})/T_N(\mathrm{HS})$ при $P=P_c$ равно 0.012. Температура Нееля перед кроссовером в HS состоянии равняется 600 К [10], для температуры Нееля в LS находим $T_N(P>P_c)=7.2\,\mathrm{K}$. 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 К.

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 ФМ, 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).
- 9. S. Ovchinnikov, V. Rudenko, N. Kazak, I. Edelman, and V. Gavrichkov, JETP **131**, 177 (2020).

- 10. A. Gavriliuk, I. Trojan, I. Lyubutin, S. Ovchinnikov, and V. Sarkissian, JETP **100**, 688 (2005).
- 11. 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.
- 15. 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).
- 18. 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).
- 25. K. Chao, J. Spalek, and A. Oles, Journal of Physics C: Solid State Physics, **10**, L271 (1977).