

02

Изменение вероятности оптических переходов в ионе Yb^{3+} при магнитных фазовых переходах в мультиферроике $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

© С.А. Климин¹, Е.С. Кузнецова², П.С. Бердонос²¹ Институт спектроскопии РАН,
142190 Москва, Троицк, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

В окончательной редакции 06.05.2023 г.

Принята к публикации 24.05.2023 г.

Исследованы инфракрасные спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ — иттербиевого аналога природного минерала францисита. По расщеплениям дублетов крамерсова иона Yb^{3+} зарегистрированы два фазовых перехода ($T_N = 35$ К и $T_R = 9$ К). Показано, что низкотемпературный переход является спин-переориентационным. Анализ в рамках теории среднего поля позволяет сделать вывод о том, что магнитная анизотропия иттербия не совпадает с анизотропией медной магнитной подсистемы. Получена оценка энергии, необходимой на переориентацию медной магнитной подсистемы; она составляет 864 J mol^{-1} . Обнаружено, что вероятность 0–0-перехода в ионе Yb^{3+} изменяется как в области температуры T_N , так и T_R предположительно вследствие спонтанной магнитнострикции.

Ключевые слова: францисит, мультиферроик, оптическая спектроскопия, f – f -переходы, крамерсовы дублеты.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56125.4397-23

Введение

Медный оксохлорселенит иттербия $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ является изоструктурным синтетическим аналогом природного минерала францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Минерал, обнаруженный в 1987 г., быстро привлек внимание как химиков, так и физиков. С точки зрения химии оказалось, что он обладает уникальным, впервые наблюдаемым сочетанием химических элементов [1]; его можно синтезировать в лабораторных условиях [2]; он допускает разнообразную замену химических элементов [3–5]. В частности, возможна замена висмута на редкоземельные (РЗ) элементы [2,6,7]. Францисит, так же как и РЗ его аналоги, кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$, $a = 6.354 \text{ \AA}$, $b = 9.63 \text{ \AA}$, $c = 7.22 \text{ \AA}$ [1,4,7]. Одной из особенностей структуры является пространственное расположение ионов Cu^{2+} , которые образуют двумерные слои в плоскости ab , внутри слоя они образуют деформированную решетку кагоме (рис. 1). Эта особенность вместе с экспериментальными подтверждениями позволяет отнести францисит, так же как и изоструктурные ему родственные соединения, к классу низкоразмерных фрустрированных магнетиков [3,8,9].

Исследование магнитных свойств францисита и родственных ему соединений находится в фокусе как экспериментальных, так и теоретических исследований [6,8–12]. Установлено, что францисит и его бромный аналог $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ упорядочиваются антиферромагнитно (АФМ) при низких температу-

рах ($T_N \sim 24$ К [2] и ~ 27 К [12] соответственно), его РЗ аналоги — при температурах в диапазоне 35–41 К [6,9,13–19]. Трехвалентный РЗ ион является прекрасным оптическим зондом для исследования магнитных свойств [20–22]. В особенности интересны крамерсовы ионы, в частности Yb^{3+} , входящий в состав $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, поскольку их штарковские уровни вырождены как минимум дважды. Как известно, крамерсово вырождение снимается только магнитным полем, например внутренним полем, возникающим в магнитоупорядоченном состоянии в кристалле. В силу этого спектроскопическое исследование f – f -переходов крамерсовых ионов является информативным средством исследования магнитных фазовых переходов [23,24]. Замена висмута на редкую землю с ненулевым магнитным моментом приводит к появлению второй магнитной подсистемы, при этом возникают интересные явления, связанные с взаимодействием подсистем. Так, в самариевом [13] и иттербиевом [14] франциситах наблюдаются спин-переориентационные переходы, обусловленные сильной одноионной магнитной анизотропией РЗ ионов. Необходима оценка величины такой анизотропии; ее можно сделать, опираясь на оптические данные.

Кроме того, семейство франциситов представляет интерес с точки зрения их мультиферроидных свойств, которые на данный момент уже обнаружены в кристалле $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [25–30]. В частности, в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ наблюдался линейный магнитоэлектрический эффект [27], спонтанная поляризация [26]

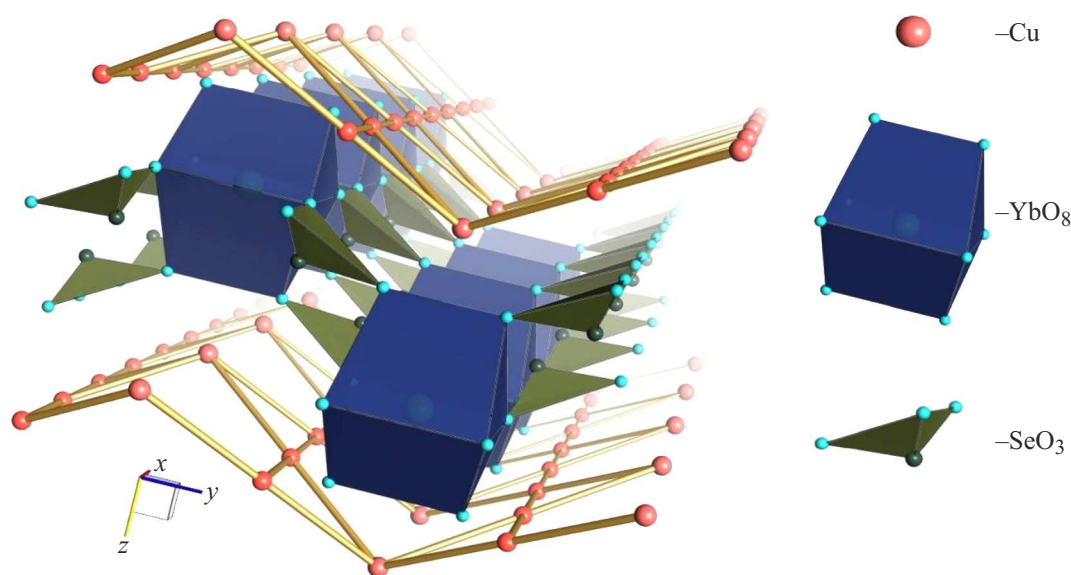


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. В плоскости xy ионы меди образуют гофрированную решетку кагоме. Показаны слои меди, параллельные плоскости xy , и расположенные между плоскостями полиэдры YbO_8 и SeO_3 .

и спонтанная магнитострикция [28]. Мультиферроидное поведение могло бы наблюдаться и в РЗ франциситах, но они менее изучены. Оптическая спектроскопия $f-f$ переходов является адекватным методом для изучения как магнитного упорядочения, так и возможного взаимодействия магнитной и зарядовой подсистем (возникновение электрической поляризации) [22,31], при этом последняя влияет на энергетические уровни иона РЗ элемента через кристаллическое поле.

В настоящей работе мы представляем результаты по изучению магнитных свойств $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при помощи оптической спектроскопии $f-f$ переходов в трехвалентном ионе иттербия. Мы ставили целью исследование магнитного упорядочения и эффектов взаимодействия магнитных и зарядовой подсистем.

Эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ были получены методом твердофазного синтеза на химическом факультете МГУ имени Ломоносова. Подробно синтез описан в работах [2,7]. Результаты рентгеновского исследования показали, что образец имеет структуру с пространственной группой $Pm\bar{3}n$ и не содержит других фаз.

Для оптических измерений в агатовой ступке приготавливался порошок из смеси 5–10 мг $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ и 150–200 мг КВг оптического качества. Смесь помещалась в пресс-форме в гидравлический пресс и выдерживалась 5 мин при давлении около 5 ат. В результате получалась тонкая таблетка, которая помещалась в держатель для измерений на спектрометре. Для обеспечения теплового контакта образца и хладопровода использовалась подложка из индия.

Измерения спектров пропускания образцов были произведены на фурье-спектрометре фирмы Bruker модели IFS 125HR. Для измерений при низких температурах использовался оптический гелиевый криостат замкнутого цикла CryoMechST403. Держатель с образцом помещался внутрь криостата и фиксировался в положении, параллельном плоскости входного отверстия. Криостат помещался в кюветное отделение прибора, после чего из внутренних полостей криостата откачивался воздух. Измерения производились при давлении ниже 10^{-4} Торг внутри криостата. Перед началом измерений включалась система охлаждения и с помощью программного обеспечения прибора и термоконтроллера задавалась необходимая для измерений температура. Программное обеспечение прибора, в частности программа OPUS, позволяло производить серию измерений с заданными параметрами (температура, точность измерения, время сканирования) в автоматическом режиме. Это было использовано также для последовательных измерений спектров пропускания с меньшим шагом по температуре при низких температурах, чем при высоких, а также для измерений при нагревании и охлаждении образца.

Экспериментальные результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены спектры пропускания иттербиевого францисита в области электронных переходов в ионе иттербия при высокой (300 К) и низкой (5 К) температурах. Данные спектры были получены вычитанием широкой бесструктурной базовой линии из спектра пропускания таблетки с наполнением КВг, так как вследствие рассеяния света в таблетке наблюдается

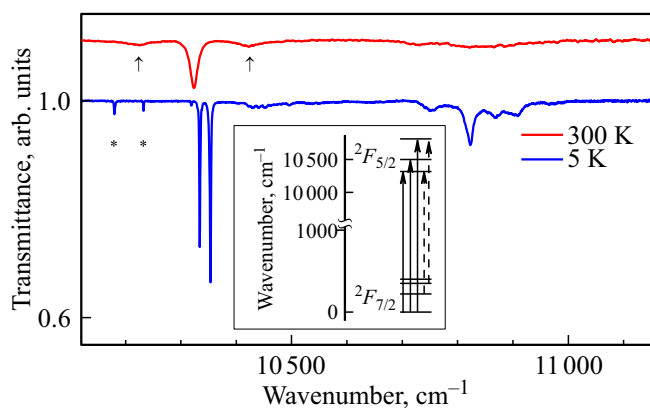


Рис. 2. Спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в области межмультиплетного перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в ионе Yb^{3+} при высокой (300 К) и низкой (5 К) температурах. Звездочки обозначают линии, связанные с примесной фазой. Стрелочки указывают на вибронные полосы. Спектры произвольно сдвинуты по оси ординат для наглядности. На вставке — схема штарковских уровней иона Yb^{3+} . Стрелками показаны оптические переходы, штриховые стрелки показывают переходы „вымерзающие“ при низких температурах за счет опустошения заселенностей.

плавное падение пропускания при увеличении волновых чисел. Кроме этого, в базовую линию вносит вклад и крыло широкой полосы поглощения двухвалентной меди. Последнее находится в ближней ИК и видимой красной областях спектра, вследствие чего франциситы имеют зеленый цвет. В полученных таким образом спектрах, представленных на рис. 2, присутствуют узкие линии, обусловленные $f-f$ -переходами в ионе Yb^{3+} . Приведенные спектры обсуждались подробно в работе [14]. Здесь мы кратко приведем выводы работы [14] в части описания спектров, их температурных изменений и интерпретации и перейдем к обсуждению двух моментов, не затронутых в работе [14], а именно будет уделено внимание одноионной анизотропии иона Yb^{3+} и температурной зависимости интенсивностей спектральных линий вблизи температур двух фазовых переходов.

Ион Yb^{3+} (электронная конфигурация $4f^{13}$) имеет простейшую в лантаноидном ряду энергетическую схему электронных уровней с двумя мультиплетами: основным ${}^2F_{7/2}$ и возбужденным ${}^2F_{5/2}$, как показано на вставке к рис. 2. Кристаллическое поле с симметрией C_{2v} расщепляет мультиплеты на 4 (${}^2F_{7/2}$) и 3 (${}^2F_{5/2}$) крамеровских дублета. Кроме переходов между штарковскими уровнями мультиплетов в спектре наблюдаются характерные для иона Yb^{3+} полосы виброников (электрон-фононных переходов). Самая интенсивная линия 10332 cm^{-1} соответствует переходу с основного состояния мультиплет ${}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} на первый уровень возбужденного мультиплет ${}^2F_{5/2}$ (так называемая 0–0-полоса). Подробные температурные изменения для нее представлены на рис. 3.

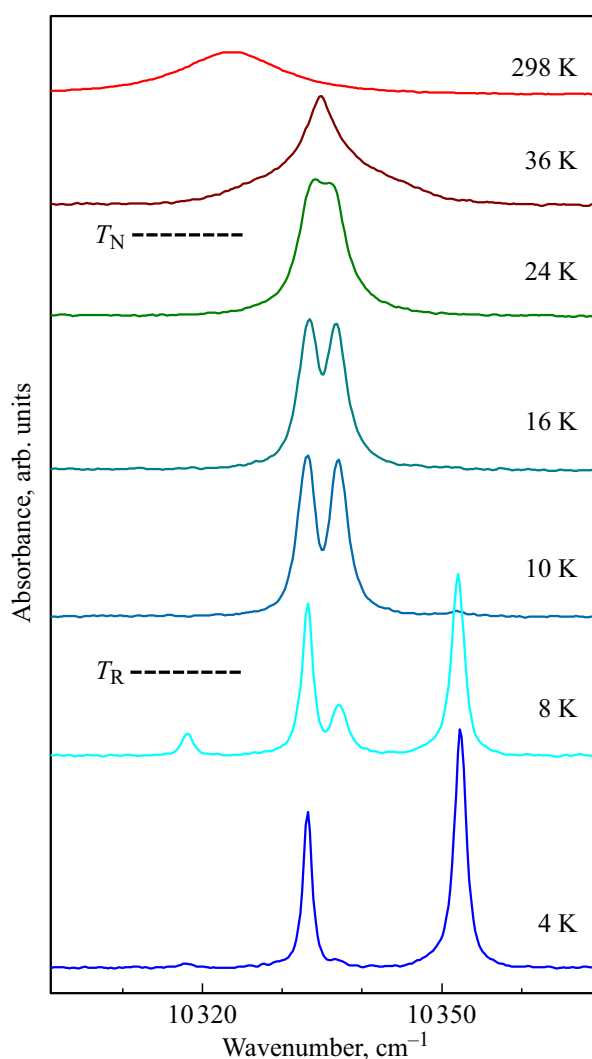


Рис. 3. Спектры поглощения $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при нескольких температурах в области 0–0-перехода в ионе Yb^{3+} . Спектры сдвинуты по оси ординат для наглядности.

При температурах ниже $T_N = 35\text{ K}$ линия 10332 cm^{-1} испытывает расщепление на две компоненты, а в узком интервале температур вблизи $T_R = 9\text{ K}$ происходит резкое изменение характера и величины расщепления, и в спектре наблюдаются четыре компоненты, две из которых „вымерзают“ при дальнейшем понижении температуры. Расщепление спектральных линий обусловлено снятием крамерсова вырождения в эффективном обменном поле, появляющемся при магнитном упорядочении. В кристалле $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ происходят два магнитных фазовых перехода: магнитное упорядочение при температуре $T_N = 35\text{ K}$ и спин-переориентационный переход при $T_R = 9\text{ K}$.

Мы предполагаем, что фазовый переход при температуре 35 K связан с упорядочением медной магнитной подсистемы. Во-первых, в изоструктурном соединении с немагнитным иттрием вся магнитная система состоит только из ионов меди, и она упорядочивается при

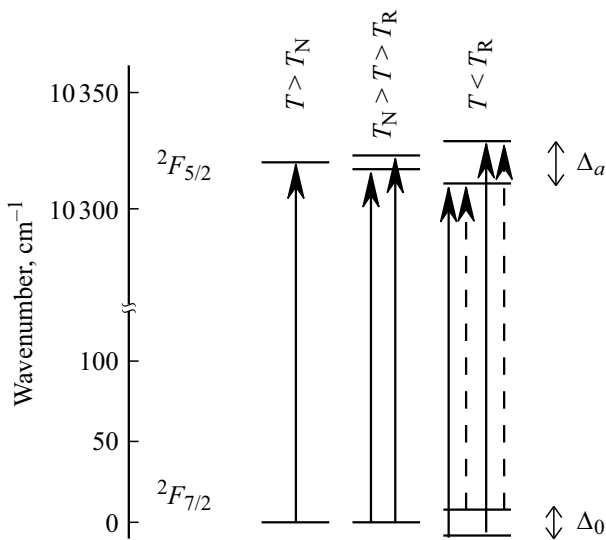


Рис. 4. Схема кramerсовых дублетов, участвующих в 0–0–переходе в ионе Yb^{3+} в трех магнитных фазах: парамагнитной ($T > T_N$), АФМ1 ($T_N > T > T_R$) и АФМ2 ($T < T_R$).

температуре 36.3 К [12]. Близость температур АФМ-перехода в двух соединениях говорит о том, что иттербий слабо влияет на обменный интеграл межплоскостного взаимодействия. Во-вторых, обменные магнитные d – d –взаимодействия намного превосходят f – d –взаимодействия. Поэтому следует ожидать, что именно медная подсистема, упорядочиваясь, создает внутреннее поле, которое и расщепляет кramerсовы дублеты иттербия. В рамках теории среднего поля расщепление Δ кramerсова дублета можно представить в виде квазиемановского выражения

$$\Delta = \mu_B \sqrt{\sum_{i=x,y,z} (g_i B_{\text{ef},i})^2},$$

где μ_B — магнетон Бора, g_i и $B_{\text{ef},i}$ — i -е компоненты магнитного g –фактора РЗ иона и внутреннего эффективного поля соответственно. Резкое изменение величины Δ при температуре $T_R = 9$ К связано с изменением направления эффективного поля, действующего на РЗ ион. Таким образом, реализуемая при начальном упорядочении магнитная структура, обусловленная магнитной анизотропией медной магнитной решетки, меняется на другую.

Наши данные позволяют сделать заключение, что при температуре $T_N = 35$ К основной кramerсов дублет иттербия не испытывает расщепления, а расщепляется верхний дублет перехода из мультиплета ${}^2F_{7/2}$, как показано на схеме уровней на рис. 4. В противном случае, если бы расщепление именно основного дублета было ответственно за расщепление линии 10332 cm^{-1} ($\Delta_{0-0} = 4 \text{ cm}^{-1}$), соотношение интенсивностей m двух компонент, на которые расщепляется линия, менялось бы за счет температурного изменения заселенностей и

составило бы

$$m = \exp(hc\Delta_{0-0}/kT),$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, k — постоянная Больцмана. Простая оценка показывает, что при температуре 10 К вблизи спин-переориентационного перехода $m = 1.77$, т. е. отношение интенсивностей двух линий — компонент расщепившейся 0–0–линии — должно измениться от 1:1 до 1:1.77 при охлаждении от 35 К до 10 К. Наблюдаемые спектры (рис. 3, а) показывают, что отношение компонент, близкое к 1:1, сохраняется во всем указанном температурном диапазоне. Таким образом, можно сделать вывод, что расщепление 0–0–линии на две компоненты в температурном диапазоне 35–9 К обусловлено расщеплением верхнего дублета перехода из мультиплета ${}^2F_{7/2}$. Отсутствие расщепления основного дублета в диапазоне температур $T_R < T < T_N$ связано с тем, что, согласно с квазиемановской формулой, компонента магнитного g –фактора вдоль направления поля B_{ef} равна (или близка к) нулю.

Ниже температуры T_R расщепляются оба дублета, участвующие в оптическом переходе, и величина их расщеплений легко вычисляется по расстояниям между спектральными компонентами. Величины Δ_0 и Δ_a составляют 15 и 20 cm^{-1} соответственно при температуре 5 К.

Как видно из схемы, основное состояние иона Yb^{3+} понижается по энергии на величину $\Delta_0/2$, давая энергетический выигрыш всему кристаллу. В то же время, очевидно, что часть такого выигрыша $\mathcal{E}_{\text{SR,Yb}}$ должна быть потрачена на переориентацию медной магнитной системы. В момент самой переориентации эти энергии сравниваются по своей величине. Таким образом, мы можем оценить выигрыш иттербиевой подсистемы и таким образом определить энергию, необходимую на переориентацию спинов меди. Очевидно, выигрыш \mathcal{E} (одновременно являющийся и энергетическим выражением величины одноионной магнитной анизотропии РЗ иона) на один моль составит

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} x N_A h c \Delta_0, \quad (1)$$

где x — число РЗ ионов в формульной единице (в случае $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ $x = 1$), N_A — число Авогадро. Поскольку расщепление Δ_0 зависит от температуры, магнитная анизотропия РЗ иона также изменяется с температурой. При температуре 9 К после переориентации значение Δ_0 составляет 14.5 cm^{-1} , и получаем $\mathcal{E}_{\text{SR,Yb}} = 864 \text{ J mol}^{-1}$. Последняя величина является также оценкой энергии спин-переориентации медной подсистемы $\mathcal{E}_{\text{SR,Cu}}$, которая представляет интерес для сравнения с данными других возможных исследований, которые на настоящий момент отсутствуют в литературе.

Мы исследовали, как изменяется с температурой суммарная интегральная интенсивность линий поглощения

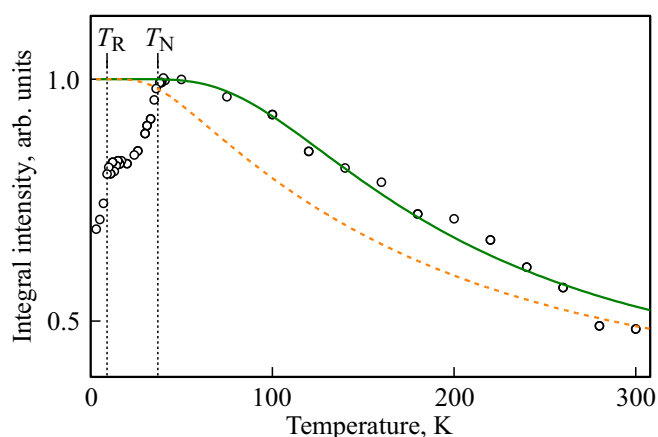


Рис. 5. Интегральная интенсивность линий поглощения в области 0–0-перехода в диапазоне $10300\text{--}10360\text{ cm}^{-1}$ в зависимости от температуры. Линии представляют расчет населенности $n_0 + n_1$ (см. текст).

в области 0–0-перехода в диапазоне $10300\text{--}10360\text{ cm}^{-1}$. Полученная зависимость представлена на рис. 5. Она имеет две явные особенности в области температур T_N и T_R , соответствующих двум магнитным фазовым переходам в $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Интенсивность линии поглощения I описывается соотношением $I = P(n_0 + n_1)$, где n_i — заселенности двух энергетических состояний (0 и 1) расщепленного основного дублета, P — вероятность перехода, которая определяется следующим выражением:

$$P = \left| \langle \Psi_i | \hat{d} | \Psi_f \rangle \right|^2. \quad (2)$$

Здесь \hat{d} — оператор дипольного момента, Ψ_i и Ψ_f — волновые функции начального и конечного состояний перехода. Суммарная населенность $n_0 + n_1$ определяется из закона распределения Больцмана:

$$n_0 + n_1 = \frac{1}{1 + \sum_i e^{-E_i/kT}}, \quad (3)$$

где E_i — энергии штарковских уровней основного мультиплета ${}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} .

В полученных нами спектрах в широком температурном диапазоне от 5 К до комнатной температуры с низкочастотной стороны от линии 10330 cm^{-1} нам не удалось обнаружить других линий, кроме широкой полосы вблизи частоты 10230 cm^{-1} , предположительно отнесенной нами к вибронному переходу. Подтверждением тому служит тот факт, что попытка описать экспериментальные точки в парамагнитной фазе уравнением (3) при условии, что $E_2 = 100\text{ cm}^{-1}$, не дает хорошего результата (см. штриховую кривую на рис. 5), так как этот уровень энергии начинает заметно заселяться, начиная уже с температур около 30 К. Хорошая подгонка получается при значениях $E_2 = 220\text{ cm}^{-1}$ ($E_3 = 250\text{ cm}^{-1}$, $E_4 = 300\text{ cm}^{-1}$).

Отклонение экспериментальных точек интегральной интенсивности линии 10330 cm^{-1} от кривой, описывающей заселенность, явно указывает на изменение вероятности перехода именно при температурах двух фазовых переходов. Вероятность перехода изменяется при появлении в кристалле внутреннего магнитного поля, а также при спин-переориентации. Согласно уравнению (2), это возможно только при перенормировке волновых функций за счет эффектов взаимодействия зарядовой и магнитной подсистем во внутреннем магнитном поле. Возникает аналог магнитоэлектрического эффекта, но не во внешнем поле, а во внутреннем B_{ef} , возникающем в магнитоупорядоченном состоянии. Расщепления мультиплетов в кристаллическом поле связаны с электрическим полем, создаваемым как зарядами, окружающими РЗ ион, так и обменными зарядами. Именно появление электрической поляризации может быть причиной изменения вероятности оптических переходов в ионе Yb^{3+} при магнитных фазовых переходах в $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. В пользу этого сценария говорит тот факт, что магнитоэлектрический эффект действительно наблюдается в минерале францисита [25–30]. Одной из причин ненулевой электрической поляризации может быть спонтанная магнитострикция. Таким образом, наблюдаемые изменения вероятности оптических переходов мы связываем с эффектом взаимодействия магнитной и зарядовой подсистем $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, что является проявлением его мультиферроичности.

Выводы

Проведено спектроскопическое исследование $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ — иттербиевого структурного аналога минерала францисита в широком диапазоне температур (5–300 К). Расщепление крамеровских дублетов иона Yb^{3+} однозначно свидетельствует о наличии двух фазовых переходов в соответствии с ранее опубликованной работой [14]. При температуре $T_N = 35\text{ K}$ происходит упорядочение медной магнитной подсистемы. При температуре $T_R \approx 9\text{ K}$ наблюдается еще один фазовый переход.

Температурное поведение расщепления основного крамеровского дублета иттербия позволило сделать вывод о природе низкотемпературного перехода: он является спин-переориентационным переходом первого рода. Основной крамеровский дублет иона Yb^{3+} расщепляется только при температурах ниже T_R . Отсутствие расщепления в АФМ-фазе в температурном диапазоне $T_R < T < T_N$ может быть объяснено только тем фактом, что направление внутреннего магнитного поля, действующего на ион Yb^{3+} со стороны упорядоченной медной подсистемы, совпадает с направлением, вдоль которого магнитный g -фактор основного состояния иттербия минимален (имеет нулевое значение). В низкотемпературной АФМ-фазе при $T < T_R$ поле поворачивается к направлению, вдоль которого g -фактор максимален, и основной дублет

иттербия расщепляется. В результате энергия основного состояния иона иттербия понижается, и система получает энергетический выигрыш, который тратится на переворот спинов магнитной решетки меди. Таким образом, существенная магнитная анизотропия иттербия является причиной спин-переориентационного перехода. Мы смогли оценить величину энергии, необходимой на переориентацию медной магнитной подсистемы: $\epsilon_{\text{SR,Yb}} = 864 \text{ J mol}^{-1}$.

Обнаружено изменение вероятности оптических переходов в ионе Yb^{3+} , сопровождающее каждый из магнитных фазовых переходов в $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Вероятной причиной этого является перенормировка волновых функций штарковских состояний иона Yb^{3+} , которая возникает из-за взаимодействия магнитной и зарядовой подсистем иттербиевого францисита, что позволяет отнести исследуемое соединение к классу мультиферроиков. С большой вероятностью в кристалле при магнитных фазовых переходах может возникать спонтанная стрикция, как это происходит в кристалле минерала францисита. При этом смещение ионов обуславливает изменение действующего на ион Yb^{3+} кристаллического поля, создаваемого как смещающимися ближайшими ионами, так и меняющимися из-за смещений обменными зарядами.

Финансирование работы

Работа Е.С.К. поддержана РФФИ в рамках гранта № 19-33-60093 „Перспектива“. Работа С.А.К. поддержана проектом FFUU-2022-0003 госзадания ИСАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Pring, B.M. Gatehouse, W.D. Birch. *Am. Mineral*, **75**, 1421 (1990).
- [2] P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova, V.A. Dolgikh. *Crystals*, **8** (4), 159 (2018). DOI: 10.3390/cryst8040159
- [3] P. Millet, B. Bastide, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, V. Gapon, Y. Ksari, A. Stepanov, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1152 (2001). DOI 10.1039/B007920K
- [4] E.V. Nazarchuk, S.V. Krivovichev, O.Y. Pankratova, S.K. Filatov. *Phys. Chem. Miner.*, **27**, 440 (2000). DOI: 10.1007/s002699900079
- [5] P. Millet, M. Johnson, V. Pashchenko, Y. Ksari, A. Stepanov, F. Mila. *Solid State Ionics*, **141–142**, 559 (2001). DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00765-2
- [6] R. Berrigan, B.M. Gatehouse. *Acta Crystallogr. C: Struct. Sci. Comm.*, **52**, 496 (1996). DOI: 10.1107/S0108270195014120
- [7] П.С. Бердоносков, В.А. Долгих. *ЖНХ*, **53** (9), 1451 (2008). [P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh. *J. Inorg. Chem.*, **53** (9), 1353 (2008). DOI: 10.1134/S0036023608090027].
- [8] M. Pregelj, O. Zaharko, A. Gunther, A. Loidl, V. Tsurkan, S. Guerrero. *Phys. Rev. B*, **86** (14), 144409 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144409
- [9] М.М. Маркина, П.С. Бердоносков, В.А. Долгих, К.В. Захаров, Е.С. Кузнецова, А.Н. Васильев. *УФН*, **191** (4), 358 (2021). DOI: 10.3367/UFNr.2020.05.038773 [M.M. Markina, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, K.V. Zakharov, E.S. Kuznetsova, A.N. Vasiliev. *Physics-Uspekhi*, **64** (4), 344 (2020). DOI: 10.3367/UFNe.2020.05.038773].
- [10] K.H. Miller, P.W. Stephens, C. Martin, E. Constable, R.A. Lewis, H. Berger, G.L. Carr, D.B. Tanner. *Phys. Rev. B*, **86**, 174104 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174104
- [11] Z. Wang, M. Schmidt, Y. Goncharov, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, J. Deisenhofer. *Phys. Rev. B*, **86**, 174411 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174411
- [12] K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova, V.A. Dolgikh, L. Clark, C. Black, P. Lightfoot, W. Kockelmann, Z.V. Pchelkina, S.V. Streltsov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. B*, **90** (21), 214417 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.214417
- [13] K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, M.M. Markina, M.I. Stratan, E.S. Kuznetsova, S.F. Dunaev, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, A.V. Olenev, S.A. Klimin, L.S. Mazaev, M.A. Kashchenko, M.A. Ahmed, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay, A. Iqbal, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. B*, **94** (5), 054401 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.054401
- [14] М.М. Маркина, К.В. Захаров, Е.А. Овченков, П.С. Бердоносков, В.А. Долгих, Е.С. Кузнецова, А.В. Оленев, С.А. Климин, М.А. Кашченко, И.В. Будкин, И.В. Ятсык, А.А. Демидов, Е.А. Зверева, А.Н. Васильев. *Phys. Rev. B*, **96** (13), 134422 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134422
- [15] М.М. Маркина, К.В. Захаров, П.С. Бердоносков, В.А. Долгих, Е.С. Кузнецова, С.А. Климин, О.В. Юмашев, А.Н. Васильев. *J. Magn. Magn. Mat.*, **492**, 165721 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165721
- [16] S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova. *Физика низких температур*, **47** (12), 1119 (2021). [S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova. *Low Temperature Physics*, **47** (12), 1022 (2021). DOI: 10.1063/10.0007075].
- [17] С.А. Климин, П.С. Бердоносков, Е.С. Кузнецова. *Опт. и спектр.*, **129** (1), 46 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.01.50439.250-20 [S.A. Klimin, P.S. Berdonosov, E.S. Kuznetsova. *Opt. Spectrosc.*, **129** (1), 47 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21010094].
- [18] S. Kanthal, P. Manna, A. Das, G. Aquilanti, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay. *J. Appl. Phys.*, **132**, 133903 (2022). DOI: 10.1063/5.0106012
- [19] S. Kanthal, P. Manna, Md.A. Ahmed, A. Banerjee, S. Adhikary, S. Kanungo, A.K. Yadav, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, S. Bandyopadhyay. *Applied Surface Science*, **544**, 148951 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.148951
- [20] M.N. Popova. *J. Alloys Comp.*, **275–277**, 142 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00292-8
- [21] I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill. *Phys. Lett. A*, **169** (4), 301 (1992). DOI: 10.1016/0375-9601(92)90463-V
- [22] S.A. Klimin, A.S. Galkin, M.N. Popova. *J. Alloys Compd.*, **625**, 193 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.129
- [23] M.N. Popova, S.A. Klimin, S.A. Golubchik, G. Cao, J. Crow. *Phys. Lett. A*, **211**, 242 (1996). DOI: 10.1016/0375-9601(96)00255-1
- [24] M.N. Popova, S.A. Klimin, R. Tro'c, Z. Bukowski. *Solid State Commun.*, **102** (1), 71 (1997). DOI: 10.1016/S0038-1098(96)00700-4
- [25] H.C. Wu, W.J. Tseng, P.Y. Yang, K.D. Chandrasekhar, H. Berger, H.D. Yang. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **50**, 265002 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa7491

- [26] H.C. Wu, K.D. Chandrasekhar, J.K. Yuan, J.R. Huang, J.-Y. Lin, H. Berger, H.D. Yang. *Phys. Rev. B*, **95**, 125121 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.125121
- [27] E. Constable, S. Raymond, S. Petit, E. Ressouche, F. Bourdarot, J. Debray, M. Josse, O. Fabelo, H. Berger, S. deBrion, V. Simonet. *Phys. Rev. B*, **96**, 014413 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.014413
- [28] S. Spachmann, P. Berdonosov, M. Markina, A. Vasiliev, R. Klingeler. *Sci. Rep.*, **12**, 7383 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-11368-5
- [29] Z. Wang, N. Qureshi, S. Yasin, A. Mukhin, E. Ressouche, S. Zherlitsyn, Y. Skourski, J. Geshev, V. Ivanov, M. Gospodinov, V. Skumryev. *Nat. Commun.*, **7**, 10295 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10295
- [30] V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens, V. Kurnosov, P. Berdonosov, V. Dolgikh, E. Kuznetsova, V. Pryadun, K. Zakharov, A. Vasiliev. *Phys. Rev. B*, **96** (11), 115144 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115144
- [31] M.A. Kashchenko, S.A. Klimin, A.M. Balbashov, M.N. Popova. *Physica Status Solidi—Rapid Research Letters*, **10**, 462 (2016). DOI: 10.1002/pssr.201600076