

Фотоиндуцированная нелинейная динамика сильно коррелированных систем со спиновым кроссовером: автокаталитический спиновый переход

Ю. С. Орлов^{+,1)}, С. В. Николаев^{+,*}, Н. Н. Паклин⁺

⁺ Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

^{*} Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр” Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

После переработки 1 декабря 2023 г.

Принята к публикации 7 декабря 2023 г.

Рассмотрены нелинейные явления типа реакции Белоусова–Жаботинского (автокаталитические осцилляции заселенности высокоспинового и низкоспинового многоэлектронных состояний иона переходного металла) в открытых системах со спиновым кроссовером вблизи бистабильности. Проанализированы условия, при которых возможно экспериментальное наблюдение автокаталитических осцилляций намагнитченности в магнитоупорядоченных системах со спиновым кроссовером.

DOI: 10.31857/S123456782403011X, EDN: sqsmef

1. Системы со спиновым кроссовером (СК) включают обширный класс веществ: металлоорганические комплексы, органические радикалы, неорганические соли, оксиды переходных металлов и в большинстве случаев имеют более полувековую историю изучения, но неустанно привлекают внимание исследователей из разных областей: физики, химии, биологии, медицины. В первую очередь это обусловлено развитием и появлением новых экспериментальных возможностей. Например, создание сверхсильных магнитных полей и сверхвысоких давлений, развитие спектроскопии накачки–зондирования (*pump-probe*) с высоким временным разрешением, наноструктурирование и т.д. В литературе имеются теоретические и экспериментальные исследования нелинейных явлений (в том числе автокаталитических осцилляций типа реакции Белоусова–Жаботинского заселенности многоэлектронных состояний иона переходного металла) в открытых СК системах [1–15]. Большинство подобных исследований касаются слабомагнитных металлоорганических комплексов. Вопрос о формировании пространственно-временных диссипативных структур в магнитоупорядоченных системах (оксидах переходных металлов [16]) вблизи спиновой бистабильности в литературе до сих пор не обсуждался и остается открытым. Основное новшество таких систем состоит в том, что спонтанное (самопроизвольное) формирование в них диссипативных

структур не является результатом истинной диффузии вещества (как при наблюдении структур Тьюринга в гидродинамике или биологии), а скорее из-за эффективной диффузии концентраций низкоспиновых (LS) и высокоспиновых (HS) многоэлектронных состояний. В настоящей работе приводятся результаты теоретического моделирования механизмов формирования таких пространственно-временных образований, возникающих в сильно неравновесных условиях. Они соответствуют форме надмолекулярного когерентного поведения огромного числа ионов переходного металла, при которой возможны временные и пространственные осцилляции макроскопической заселенности многоэлектронных термов с разной мультиплетностью и намагнитченности.

2. Для определенности рассмотрим случай $S_{HS} = S = 2$ и $S_{LS} = 0$, что соответствует $3d^6$ электронной конфигурации иона переходного металла (например, FeO, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$), и для описания кооперативных явлений (взаимодействий) в СК системах будем использовать эффективный гамильтониан [17, 18]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}J_\tau \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\tau}_i^z \cdot \hat{\tau}_j^z + \frac{1}{2}(\varepsilon_S - k_B T \ln g) \sum_i \hat{\tau}_i^z + \frac{1}{2}J_S \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое, записанное в представлении псевдоспинового векторного оператора $\hat{\tau}$, описывает межйонное упругое взаимодействие, мик-

¹⁾ e-mail: jso.krasn@mail.ru

роскопическое происхождение которого обусловлено электрон-фононным взаимодействием. Оператор проекции псевдоспина $\hat{\tau}^z$ принимает два собственных значения $\tau^z = \pm 1$ (“+1” соответствует HS состоянию, “-1” реализуется в случае LS состояния). J_τ – параметр упругого взаимодействия. Ионные радиусы катионов в LS и HS состояниях отличаются достаточно сильно (разница около 10%), кроме того, электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие приводит к зависимости длины связи металл – лиганд от электронного HS/LS состояния [19] (спиновый переход $LS \rightarrow HS$ приводит к увеличению объема координационного комплекса), поэтому более выгодным по энергии является ферромагнитное (FM) псевдоспиновое упорядочение. Второе слагаемое содержит одноионную энергию многоэлектронных состояний в кристаллическом поле. Спиновая щель $\varepsilon_S = E_{HS} - E_{LS}$ определяется как разность энергий термов HS и LS состояний и зависит от величины кристаллического поля $10Dq = \Delta$. В отсутствие всех кооперативных взаимодействий, при $\varepsilon_S < 0$ (слабое кристаллическое поле, $\Delta < \Delta_C$) основным является HS-состояние, а при $\varepsilon_S > 0$ (сильное кристаллическое поле, $\Delta > \Delta_C$) реализуется основное LS состояние. В точке кроссовера $\varepsilon_S = \varepsilon_C = 0$. Критическое значение Δ_C определяется внутрионным хундовским взаимодействием. $g = g_{HS}/g_{LS}$ – отношение кратностей вырождения HS (g_{HS}) и LS (g_{LS}) состояний. Поскольку оператор проекции псевдоспина по определению принимает только два собственных значения, для учета разной кратности вырождения HS и LS состояний второе слагаемое в (1) содержит вклад, зависящий от температуры. Третье слагаемое описывает межатомное обменное взаимодействие. J_S – параметр обменного взаимодействия.

3. Большинство оксидов переходных металлов при нормальном давлении проявляют антиферромагнитное (AFM) спиновое упорядочение, поэтому в приближении среднего поля (MF) гамильтониан (1) принимает вид (FM – для псевдоспина, AFM для спина)

$$\hat{H}_{MF} = D_\tau \sum_i \hat{\tau}_i^z + D_S \sum_i \hat{S}_i^z + H_0. \quad (2)$$

В (2) мы использовали обозначения $D_\tau = \Delta_{\text{eff}} - zJ_\tau\tau$, $D_S = zJ_S m$, $H_0 = \frac{1}{2}zJ_\tau N\tau^2 + \frac{1}{2}zJ_S Nm^2$, где $m = \langle \hat{S}^z \rangle$ – намагниченность подрешетки (здесь и ниже угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают термодинамическое среднее), $\tau = \langle \hat{\tau}^z \rangle$, $\Delta_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_S - k_B T \ln g)$, z – число ближайших соседей.

Решая задачу на собственные значения

$$\hat{H}_{MF} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle, \quad (3)$$

где $|\psi_k\rangle = C_{LS}|LS\rangle + C_{HS}|HS\rangle$ – собственные состояния гамильтониана $\hat{H}_{MF}$, и используя решения, отвечающие минимуму свободной энергии $F = -k_B T \ln Z$, где

$$Z = e^{-\beta H_0} \left(e^{\beta D_\tau} + e^{-\beta D_\tau} \frac{\text{sh} \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \beta D_S \right]}{\text{sh}(\beta D_S/2)} \right) \quad (4)$$

– статистическая сумма ($\beta = 1/k_B T$), можно вычислить термодинамические средние, входящие в $\hat{H}_{MF}$:

$$m = \frac{1}{Z} \sum_k \langle \psi_k | \hat{S}^z | \psi_k \rangle e^{-E_k \beta},$$

$$\tau = \frac{1}{Z} \sum_k \langle \psi_k | \hat{\tau}^z | \psi_k \rangle e^{-E_k \beta}.$$

Тем самым при решении (3) мы имеем дело с самосогласованной задачей нахождения собственных состояний и собственных значений эффективного гамильтониана в приближении среднего поля.

На рисунке 1 представлены рассчитанные фазовые диаграммы заселенности HS состояния $n_{HS} = \frac{\tau+1}{2}$ (слева) и намагниченности m (справа) в координатах температура T – спиновая щель ε_S . Здесь и ниже температура приведена в единицах температуры Нееля $T_N = zJ_S \frac{S(S+1)}{3}$, а спиновая щель – в единицах обменного интеграла J_S . Видно, что из-за наличия кооперативного взаимодействия J_S в системе сохраняется основное HS состояние вплоть до $\varepsilon_S = \varepsilon_S^C \approx 5J_S$, несмотря на то, что в одноионной картине при $\varepsilon_S > 0$ основным является LS состояние. Увеличение критического ε_S^C за счет кооперативных эффектов вполне понятно, так как обменное взаимодействие J_S стабилизирует HS состояние, понижая его энергию. При $\varepsilon_S > \varepsilon_S^C$ основное AFM (HS) состояние сменяется диамагнитным LS состоянием, DM (LS) (рис. 1b). Упругое взаимодействие J_τ в отличие от обменного J_S не приводит к увеличению ε_S^C , но так же, как и J_S , трансформирует плавный спиновый кроссовер в фазовый переход 1-го рода при низких температурах.

На диаграммах (рис. 1) видно существование особой точки: трикритической точки (ε_S^*, T^*) , в которой линия фазового перехода 2-го рода непрерывно переходит в линию фазового перехода 1-го рода. На рисунке 1 черными сплошными линиями показана область метастабильных состояний. На вставках рис. 1 показаны сечения вдоль красной штриховой линии.

4. Рассмотрим теперь СК-систему в тепловом контакте с термостатом с температурой T_R и в поле внешнего излучения интенсивности I_0 , приводящего к фототермическому разогреву системы. Изменение ее температуры T во времени t можно задать уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha(T - T_R) + I \left(1 + (\rho_0 - 1) \frac{\tau + 1}{2} \right) - \frac{\Delta H_\tau}{C_p} \frac{\partial \tau}{\partial t} - \frac{\Delta H_S}{C_p} \frac{\partial m}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое в правой части описывает связь с термостатом (α – коэффициент связи). Второе слагаемое обусловлено поглощением внешнего излучения. $I = I_0 \frac{a_{LS} M}{C_p m_a}$, где C_p – молярная теплоемкость, M – молярная масса, m_a – масса образца, $a_{HS(LS)}$ – коэффициенты поглощения в HS(LS) состоянии, $\rho_0 = a_{HS}/a_{LS}$. Два последних слагаемых определяют изменение температуры при изменении энтальпии (спиновой ΔH_S и орбитальной ΔH_τ) в результате спинового перехода. $\Delta H = \Delta H_\tau + \Delta H_S = T_{eq} \Delta S$, где $T_{eq} = \frac{\varepsilon_S}{k_B \ln g}$ (температура, при которой $n_{HS} = n_{LS}$), $\Delta S = R \ln g$ – изменение энтропии (R – молярная газовая постоянная).

В неравновесном состоянии изменение намагниченности m и термодинамического среднего τ можно описать с помощью релаксационного уравнения

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\Gamma_\xi \frac{\partial F}{\partial \xi}, \quad (6)$$

где $\xi = m, \tau$. Или с учетом (4)

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -z \Gamma_S J_S \left(m + e^{-\beta D_\tau} S B_S (\beta S D_S) \times \frac{sh \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \beta D_S \right]}{e^{\beta D_\tau} sh (\beta D_S / 2) + e^{-\beta D_\tau} sh \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \beta D_S \right]} \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = -z \Gamma_\tau J_\tau \left(\tau + \frac{e^{\beta D_\tau} sh (\beta D_S / 2) - e^{-\beta D_\tau} sh \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \beta D_S \right]}{e^{\beta D_\tau} sh (\beta D_S / 2) + e^{-\beta D_\tau} sh \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \beta D_S \right]} \right), \quad (8)$$

где

$$B_S (\beta S D_S) = \frac{(2S + 1)}{2S} cth \left[\frac{(2S + 1)}{2S} \beta S D_S \right] - \frac{1}{2S} cth \left(\frac{1}{2S} \beta S D_S \right)$$

– функция Бриллюэна.

Уравнения (5), (7) и (8) для термодинамических средних величин являются макроскопическими.

Фактически при их выводе пренебрегается всеми возникающими временными корреляторами. Такое рассмотрение правомерно, если установление термодинамического равновесия существенно быстрее характерных времен изменения параметров m , n_{HS} и T . В противном случае необходимо рассматривать непосредственно динамику квантовых состояний. Как мы увидим ниже, характерный период автокаталитических осцилляций T_A находится по порядку величины от десятых до единиц секунды (в зависимости от используемых параметров и начальных условий), что гораздо больше характерных времен спин-решеточной релаксации, спин-орбитального или обменного взаимодействия, магнитной прецессии и любых других процессов изменения намагниченности в среде, происходящих на пикосекундных временах [21–23]. В то же время, характерное время релаксации $HS \rightleftharpoons LS$ в системах со спиновым кроссовером сильно зависит от рассматриваемого соединения, но в большинстве случаев речь идет о наносекундных временах, а время фототермического разогрева соответствует микросекундному масштабу [24].

На рисунке 2 приведен результат решения системы (5), (7), (8) при $T_R = 35$ K, $\varepsilon_S = 17.5 J_S$ (показано красной штриховой линией на рис. 1), $I = 800$ K · c⁻¹ и набора параметров, взятых из работы [1], где проводится их анализ и оценка из экспериментальных данных: $\Gamma_S = 5 \cdot 10^{-2}$ K⁻¹ · c⁻¹, $\Gamma_\tau = 5 \cdot 10^{-1}$ K⁻¹ · c⁻¹, $\alpha = 7$ c⁻¹, $a_{LS} = 0.4$, $a_{HS} = 0.3$, $\Delta H_S / C_p = 636$ K, $\Delta H_\tau / C_p = 320$ K. Видно, что в открытой неравновесной системе устанавливается стационарный режим автокаталитических колебаний намагниченности m , заселенности многоэлектронного HS состояния n_{HS} и температуры T образца (рис. 2). Из всех трех характеристик намагниченность является наименее инертной и практически мгновенно откликается на изменения заселенности и температуры. В промежутке времени от t_1 до t_2 (рис. 2а) m уменьшается, при этом n_{HS} практически не меняется, т.е. происходит перераспределение заселенности между HS-подуровнями с разной проекцией спина вследствие изменения температуры. В интервале от t_2 до t_3 n_{HS} наряду с T резко уменьшается, но остается выше порога протекания, поэтому намагниченность растет. Рост намагниченности продолжается и в интервале от t_3 до $t_1 + T_A$, несмотря на то, что температура в этом интервале существенно не меняется, но n_{HS} увеличивается. Таким образом, есть два механизма изменения намагниченности – 1) перераспределение между HS состояниями с разной проекцией и 2) изменение соотношения между HS и LS состояниями.

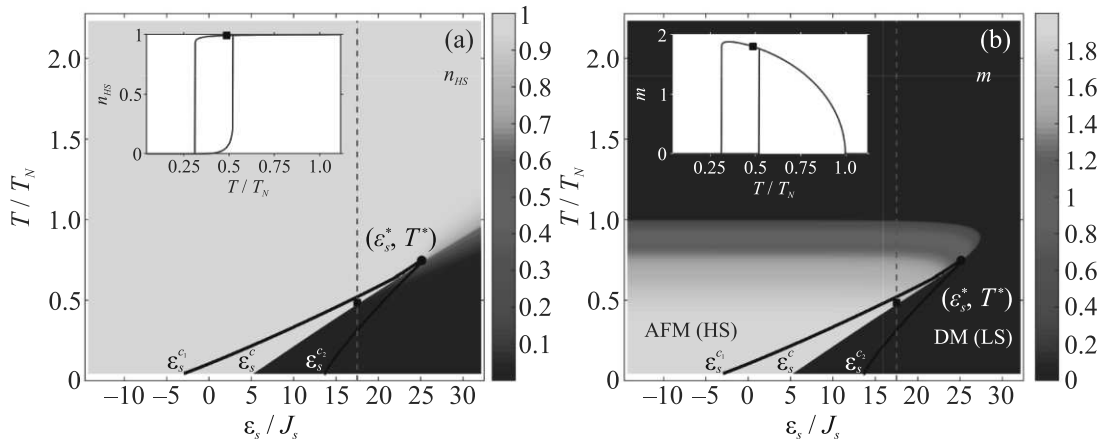


Рис.1. (Цветной онлайн) Рассчитанные фазовые диаграммы заселенности HS состояния n_{HS} (a) и намагниченности m (b). На вставках показаны температурные зависимости n_{HS} (a) и m (b) при $\varepsilon_s = 17.5J_s$, отмеченной красной штриховой линией. Расчеты были выполнены при $z = 4$; $J_S = 28$ K [20] и $g = 1100$, $J_\tau = 38$ K [1]. В точке $(T = T_0 = 0.48T_N, \varepsilon_s = 17.5J_s)$, отмеченной квадратом и используемой ниже в качестве начальной, $n_{HS} = n_{HS,0} = 0.99$ (a), $m = m_0 = 1.8$ (b)

Физический механизм возникновения осцилляций заселенности спиновых состояний (термов с различной мультиплетностью), намагниченности и температуры можно понять из следующих соображений. В промежутке времени от t_1 до t_2 заселенность n_{HS} (рис. 2b) близка единице и практически не меняется со временем. Поскольку $a_{HS} < a_{LS}$, в этот промежуток времени система меньшего всего получает энергии от внешнего излучения. Из-за связи с резервуаром ($T_R = 35$ K $\approx 0.16T_N$) в промежутке времени от t_2 до t_3 температура, а вместе с ней и заселенность резко уменьшаются (рис. 2b, c). Понижение температуры ниже равновесной $T_0 = 0.48T_N$ (отмеченной квадратом на рис. 1 и заданной в качестве начальной для решения системы уравнений (5), (7) и (8)) приводит к росту намагниченности (несмотря на уменьшение, n_{HS} остается выше порога протекания). В промежутке времени от t_3 до $t_1 + T_A$ температура практически не меняется и остается ниже равновесной T_0 (рис. 2c), что приводит к росту намагниченности (рис. 2a). В свою очередь рост намагниченности за счет кооперативного обменного взаимодействия J_S “тянет за собой” заселенность n_{HS} (рис. 2b), стремясь вернуть ее в равновесное значение $n_{HS,0} = 0.99$ (начальное значение, отмеченное квадратом на рис. 1), близкое к единице. Уменьшение n_{HS} (увеличение $n_{LS} = 1 - n_{HS}$) приводит к увеличению поглощения внешнего излучения и, как следствие, температуры после момента времени t_3 . В свою очередь рост температуры приводит к уменьшению намагниченности после момента времени t_1 . Далее процесс повторяется.

Автокаталитические осцилляции возможны вблизи бистабильности, когда по обе стороны фазового перехода 1-го рода существует граница области перегретых и переохлажденных метастабильных состояний. В нашем случае они имеют место при $\varepsilon_s^{C1} < \varepsilon_s < \varepsilon_s^{C2}$ (рис. 1). При $\varepsilon_s^{C1} < \varepsilon_s < \varepsilon_s^{C2}$ (рис. 1) есть только одна (верхняя по температуре) граница, поэтому автокаталитические осцилляции в этом случае становятся невозможными.

Кроме решений, показанных на рис. 2, существует другой тип решений с уменьшением намагниченности до нуля, но с сохранением автокаталитических осцилляций n_{HS} и T (рис. 3). Отличия обусловлены выбором других начальных условий: $m_0 = 1.5$, $n_{HS,0} = 0.5$, $T_0 = 0.36T_N$ и параметров: $a_{HS} = 0.13$, $\Delta H_S/C_P = 97$ K, $\Delta H_\tau/C_P = 5$ K (значения a_{LS} , Γ_S , Γ_τ и α остались прежними). На рисунке 3 видно, что незатухающие осцилляции n_{HS} могут сосуществовать с затухающими колебаниями m , что связано с двумя возможными механизмами изменения намагниченности, описанными выше. Результаты расчета показывают, что наличие осцилляций n_{HS} , которые исследовались без учета магнитной подсистемы при аналогичных параметрах в работе [1], еще не означает наличия соответствующих автокаталитических осцилляций намагниченности, что следует учитывать при постановке эксперимента.

На рисунке 4 представлена траектория движения системы в фазовом пространстве m , n_{HS} и T для случаев, показанных на рис. 2 (4a) и 3 (4b). Видно, что для первого типа решений (рис. 2) траектория выходит на предельный цикл (рис. 4a), а для второго

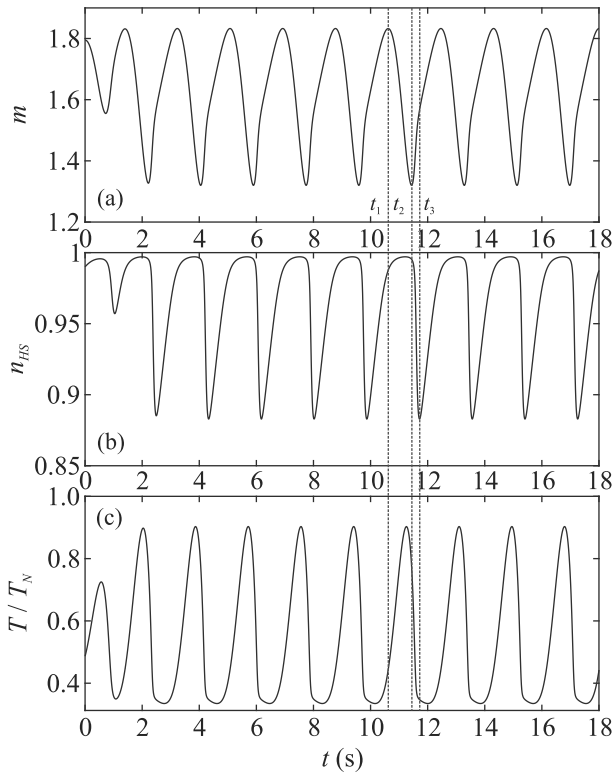


Рис. 2. (Цветной онлайн) Временная зависимость намагниченности m (a), заселенности многоэлектронного HS состояния n_{HS} (b) и температуры T образца (c), полученная в результате численного решения системы уравнений (5), (7), (8) с начальными условиями $m_0 = 1.8$, $n_{HS,0} = 0.99$ и $T_0 = 0.48T_N$, соответствующими термодинамически равновесному состоянию, отмеченному квадратом на рис. 1. Вертикальные штриховые линии проведены для удобства сравнения и соответствуют моментам времени t_1 , t_2 и t_3

(рис. 3) предельный цикл лежит в плоскости $m = 0$ (рис. 4b).

5. Таким образом, для формирования автокаталитических осцилляций необходимо наличие нелинейности (что обеспечивается бистабильностью) и положительной обратной связи – три последних слагаемых в правой части уравнения (5). Важно отметить, что в автокаталитических реакциях типа Белоусова–Жаботинского в самой системе имеются нелинейные механизмы, обеспечивающие периодический переход из одного состояния в другое. В данной работе нелинейные уравнения имеют совсем другой вид. Именно наличие обратной связи приводит к неустойчивости и возникающим осцилляциям, которые, однако, не возникнут без внешнего излучения, осуществляющего термический разогрев и обеспечивающего именно ненулевую скорость изменения m и n_{HS} . В нашем случае процесс можно назвать автокаталитическим,

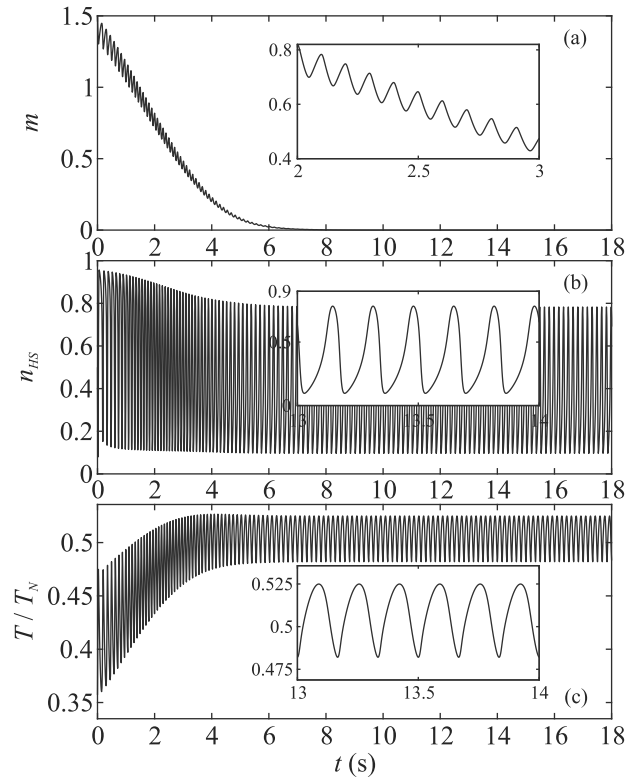


Рис. 3. (Цветной онлайн) Временная зависимость намагниченности m (a), заселенности многоэлектронного HS состояния n_{HS} (b) и температуры T образца (c), полученная в результате численного решения системы уравнений (5), (7), (8) с начальными условиями $m_0 = 1.5$, $n_{HS,0} = 0.5$ и $T_0 = 0.36T_N$. На вставках показаны зависимости в увеличенном масштабе

если понимать его, как самоускоряющийся или самоподдерживающийся.

Из-за сильной взаимосвязи электронных, магнитных и структурных степеней свободы, явление спинового кроссовера сопряжено с довольно сильным изменением объема V кристаллической решетки. Наряду с регулярной составляющей коэффициента теплового расширения, обусловленной ангармонизмом колебаний решетки, существует аномальный вклад, возникающий из-за вибронного взаимодействия [19]. Поэтому в более общем случае уравнения (5), (7), (8) следует дополнить уравнением движения для V . Учет изменения объема может несколько повлиять на процесс формирования осцилляций намагниченности в магнитоупорядоченных системах со спиновым кроссовером в силу эффекта магнитострикции и сделать его физическое содержание богаче. Используя уравнение Берча–Мурнагана, можно напрямую связать изменение V с заселенностью n_{HS} [25]. Но в силу малости магнитострикции в рассматриваемых

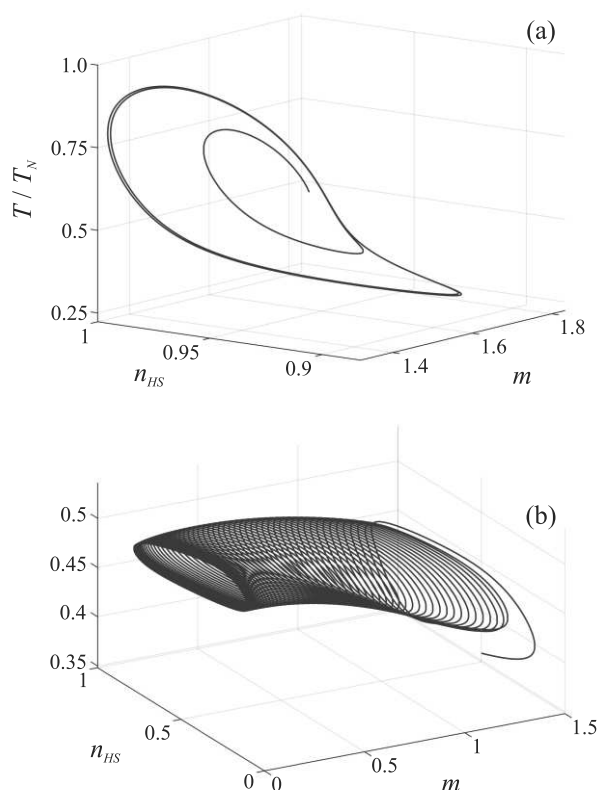


Рис. 4. (Цветной онлайн) Траектория движения системы в фазовом пространстве m , n_{HS} и T для случаев, показанных на рис. 2а и 3б

веществах учет изменения объема существенно не изменит полученных результатов.

6. Финансировании работы. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда # 22-22-20007, Красноярского краевого фонда науки “Нелинейная динамика и фотоиндуцированные динамические фазовые переходы в сильно коррелированных системах со спиновым кроссовером”.

7. Конфликт интересов. Конфликт интересов отсутствует.

1. K. Boukheddaden, M. Paez-Espejo, F. Varret, and M. Sy, *Phys. Rev. B* **89**, 224303 (2014).
2. F. Varret, M. Paez-Espejo, and K. Boukheddaden, *Europhysics Letters* **104**, 27003 (2013).
3. A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 087208 (2013).
4. M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, *Angewandte Chemie International Edition* **53**(29), 7539 (2014).

5. M. Paez-Espejo, M. Sy, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **89**, 024306 (2014).
6. M. Sy, D. Garrot, A. Slimani, M. Paez-Espejo, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Angewandte Chemie International Edition* **55**(5), 1755 (2016).
7. T. Nishihara, A. Bousseksou, and K. Tanaka, *Opt. Express* **21**, 31179 (2013).
8. K. Boukheddaden, M. Sy, and F. Varret, *Advanced Theory and Simulations* **1**(9), 1800080 (2018).
9. M. Sy and K. Boukheddaden, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**(51), 28093 (2020).
10. Y. Singh, K. Affes, N.-I. Belmouri, and K. Boukheddaden, *Materials Today Physics* **27**, 100842 (2022).
11. M. Ndiaye, Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, B. Lo, and K. Boukheddaden, *J. Appl. Phys.* **129**, 153901 (2021).
12. H. Fourati, M. Ndiaye, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S. Pillet, and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **105**, 174436 (2022).
13. K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, and G. Chastanet, *Magnetochemistry* **5**(2), 21 (2019).
14. M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, *J. Phys. Chem. C* **122**(36), 20952 (2018).
15. H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, *Crystals* **9**(1), 46 (2019).
16. I. S. Lyubutin and A. G. Gavriliuk, *Phys.-Uspekhi* **52**, 989 (2009).
17. K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, and F. Varret, *Phys. Rev. B* **62**, 14796 (2000).
18. J. Nasu, T. Watanabe, M. Naka, and S. Ishihara, *Rev. B* **93**, 205136 (2016).
19. Y. S. Orlov, V. A. Dudnikov, A. E. Sokolov, T. M. Ovchinnikova, N. P. Shestakov, and S. G. Ovchinnikov, *JETP Lett.* **115**, 615 (2022).
20. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol, E. S. Choi, J. Lu, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **79**, 214421 (2009).
21. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2731 (2010).
22. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, and R. V. Pisarev, *Phys. Usp.* **58**, 969 (2015).
23. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, and Th. Rasing, *Nature* **435**, 655 (2005).
24. E. Collet and P. Guionneau, *Comptes Rendus Chimie* **21**(12), 1133 (2018).
25. Y. S. Orlov, S. V. Nikolaev, A. I. Nesterov, and S. G. Ovchinnikov, *JETP Lett.* **105**, 771 (2017).