

Mössbauer Spectroscopic Study of YFeO_3 Depending on Calcination Temperature

Hyun Ho Ahn, Yubin Kwon, and Sung Baek Kim*

Department of Biomedical Materials, Konyang University, Daejeon 35365, Korea

Hyunkyoung Choi

HANARO Utilization Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

(Received 15 July 2025, Received in final form 8 August 2025, Accepted 8 August 2025)

In this study, phase-pure orthorhombic YFeO_3 ($o\text{-YFeO}_3$) was synthesized via a sol-gel autocombustion method, and the effects of calcination temperature and nitric acid leaching on its structural and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed a phase transition from hexagonal YFeO_3 ($h\text{-YFeO}_3$) to $o\text{-YFeO}_3$ with increasing calcination temperature, achieving at 850°C and above. Crystallite size increased from 28 nm to 47 nm as the temperature rose. Mössbauer spectroscopy confirmed the magnetic ordering of Fe^{3+} ions in $o\text{-YFeO}_3$ and the reduction of $h\text{-YFeO}_3$ -related doublets at higher temperatures. Nitric acid leaching effectively removed secondary phases such as Y_2O_3 without altering the $o\text{-YFeO}_3$ structure, as verified by both XRD and Mössbauer analysis. Magnetic measurements showed enhanced saturation magnetization and coercivity after leaching, indicating improved superexchange interactions. These findings demonstrate the critical role of thermal treatment and chemical purification in optimizing the multiferroic properties of YFeO_3 .

Keywords : YFeO_3 , Mössbauer spectroscopy, Sol-gel autocombustion, Multiferroics, VSM, Nitric acid leaching

YFeO_3 물질의 열처리 온도에 따른 Mössbauer 연구

안현호 · 권유빈 · 김성백*

건양대학교 의료신소재학과, 대전광역시 서구 관저동로158, 35365

최현경

한국원자력연구원 하나로이용부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 34057

(2025년 7월 15일 받음, 2025년 8월 8일 최종수정본 받음, 2025년 8월 8일 게재확정)

본 연구에서는 sol-gel autocombustion 법을 이용하여 단일상의 orthorhombic YFeO_3 ($o\text{-YFeO}_3$)를 합성하고, 열처리 온도 및 질산 침출 처리에 따른 구조적·자기적 특성을 연구하였다. X선 회절(XRD) 분석 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 육방정계 YFeO_3 ($h\text{-YFeO}_3$)가 $o\text{-YFeO}_3$ 로 상전이되며, 850°C 이상에서 $o\text{-YFeO}_3$ 로 완전히 전환됨을 확인하였다. 결정립 크기는 열처리 온도 증가에 따라 28 nm에서 47 nm까지 증가하였다. Mössbauer 분광 분석을 통해 $o\text{-YFeO}_3$ 내 Fe^{3+} 이온의 자기적 배열과 $h\text{-YFeO}_3$ 관련 doublet의 감소를 확인하였다. 질산 침출 처리는 Y_2O_3 등의 이차상을 효과적으로 제거하였으며, $o\text{-YFeO}_3$ 의 결정 구조에는 영향을 주지 않음을 XRD 및 Mössbauer 분석으로 검증하였다. 자기적 특성 측정 결과, 침출 처리에 따라 포화 자화 및 보자력이 약간 증가됨을 보였는데, 이는 이차상이 제거됨에 따라 비자성 이온의 함량이 줄어들어 단위 질량 당 자화값이 증가한 결과로 해석된다.

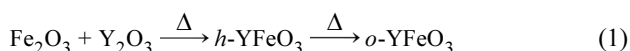
주제어 : 이트륨-철 페로브스카이트, 피스바우어 분광, 졸-겔 자기발화법, 다강성, 진동시료자화계, 질산 침출 처리

I. 서 론

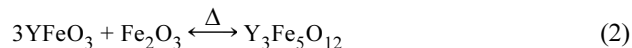
다강성(multiferroicity)은 하나의 물질 내에서 두 가지 이상의 강유전성(ferroelectricity), 강자성(ferromagnetism), 강탄성(ferroelasticity)의 성질이 공존하는 현상으로[1], 외부 자극에 따른 상호 제어가 가능하다는 점에서 차세대 전자소자, 스핀트로닉스, 에너지 변환 소자 분야에 폭넓게 응용될 수 있다[2-5]. 특히 전기장으로 자기적 특성을 제어하거나, 자기장으로 전기적 응답을 조절할 수 있는 기능은 저전력 메모리 소자 및 고감도 센서 기술에 있어 큰 잠재력을 지닌다. 다강성 특성을 보이는 물질로는 Cr₂O₃[6-8], TbMn₂O₅[9,10], Ni₃V₂O₈[11,12], BaMnF₄[13], LiFePO₄[14,15] 등이 있으며, 이들 물질은 고온 안정성, 자기장 유도 전기분극, 복잡한 자기 위상 구조, 층상 구조 기반의 전기-자기 결합 등 독특한 다강성 특성을 보인다.

다강성을 나타낼 수 있는 다양한 물질 중, YFeO₃로 대표되는 RFeO₃(R = Y, or rare earth) 화합물이 있는데 그 중 o-RFeO₃ 화합물은 구조적으로 안정한 정방정계(orthorhombic, *Phnm* space group) 구조를 가지며, 비공간반전(non-centrosymmetric)적인 중심 구조로 인해 약한 강자성(weak ferromagnetism)과 전기분극이 동시에 나타날 수 있는 다강성 물질 후보로 주목받고 있다. 특히 Fe-Fe 이온 간 초교환 상호작용, Fe³⁺ 이온 간의 Dzyaloshinskii-Moriya 상호작용에 의해 발생하는 spin canting과 R³⁺ 이온의 비대칭적인 위치로부터 유도되는 전기적 분극은 RFeO₃의 다강성 구현 가능성을 뒷받침한다[16-18]. 또한, o-RFeO₃는 열적·화학적으로도 안정하여 실제 응용에 적합한 특성을 지닌다. 육방정계(hexagonal, *P6₃cm* or *P6₃/mmc* space group) 구조를 갖는 h-RFeO₃도 있으나, 이는 metastable한 상으로 존재하며, 열역학적으로 불안정하여 열처리 조건에 따라 보다 안정한 o-RFeO₃로 전이되기 때문에 실제 응용에 있어 구조적 안정성과 재현성 측면에서 한계가 있다.

이러한 YFeO₃는 고상반응법(solid-state reaction), 수열합성법(hydrothermal), 공침법(coprecipitation), 졸겔법(sol-gel) 등 다양한 방법으로 합성되며[19-21], 대부분 Fe₂O₃와 Y₂O₃을 고온 열처리하여 YFeO₃를 얻어내는 과정을 거치며, 수식(1)과 같은 경로로 h-RFeO₃를 거쳐 o-YFeO₃가 된다.



이 때, 합성 과정에서 Fe₂O₃, Y₂O₃ 산화물이나 metastable한 육방정계 h-YFeO₃(hexagonal, *P6₃cm* space group) 화합물로 이차상(second-phase)이 잔류할 수 있으며, 혹은 수식(2)와 같이 과도한 열처리로 인한 YFeO₃가 Fe₂O₃와 반응하여 Y₃Fe₅O₁₂로 되는 경우가 있다[22,23].



Fe₂O₃나 Y₃Fe₅O₁₂는 강자성 특성을 보이기 때문에 순수한 o-YFeO₃의 성질을 탐구하는 데 있어 불순물로 작용하는 문제가 된다.

o-YFeO₃의 성질을 탐구하는 데에 필요한 완전 단일상의 o-YFeO₃를 합성하는데 있어 단순 X선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)만으로는 이차상으로 발생할 수 있는 소량의 Y₂O₃와 h-YFeO₃를 구분하기 어렵고, 미세 구조적 불균일성과 결정 내 비정질적 결합을 완전히 배제할 수 없다는 한계를 지니며, 진동시료형자력계(Vibrating sample magnetometer; VSM) 분석만으로는 결정 내부의 자기적 상 분포를 정량적으로 해석하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 o-YFeO₃ 화합물을 sol-gel autocombustion 방법을 이용하여 합성하고 다양한 열처리 온도 및 화학적 처리에 따른 결정학적 변화와 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 초미세 매개 변수를 분석하고자 한다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 YFeO₃ 화합물을 sol-gel autocombustion 방법을 이용하여 합성하였다. 화학 양론비에 맞는 Yttrium nitrate hexahydrate와 Iron(III) nitrate nonahydrate를 60 ml의 증류수에 용해시킨 뒤, Citric acid를 금속 이온과 1:1 몰비로 용해시켰다. 이후 ammonia solution를 첨가하여 pH 7까지 적정하고 100°C에서 교반하며 수분을 증발시켰다. 자기발화(self-combustion)가 일어난 후 얻어진 분말을 곱게 간 후, 펠렛 형태로 각각 750, 800, 850, 900, 그리고 1,000°C에서 5시간 동안 소결하였다. 추가적으로, 850°C에서 열처리한 분말의 이차상을 제거하기 위해 희석한 Nitric acid 용액으로 1~2시간 산 처리한 후, 증류수를 이용하여 여러 번 세척한 뒤 80°C 진공에서 24시간 건조하였다.

합성된 화합물의 결정 구조는 CuKα($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 타겟으로 하는 XRD를 사용하여 10~80° 범위에서 측정하였으며, FullProf 프로그램을 이용하여 Rietveld refinement를 분석하여 결정 구조 및 격자 상수를 계산하였다. 시료의 자기적 특성(포화 자화(M_s), 잔류 자화(M_r), 보자력(H_c))은 VSM을 사용하여 $\pm 20 \text{ kOe}$ 범위에서 측정하였다. 시료 내 초교환 상호작용 및 미시적 자성 특성은 불확정성 원리를 만족하는 양자역학적 분석도구인 피스파우어 분광기(Mössbauer spectrometer)를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)는 자기발화 직후 열처리 전 시료(raw), 그리고

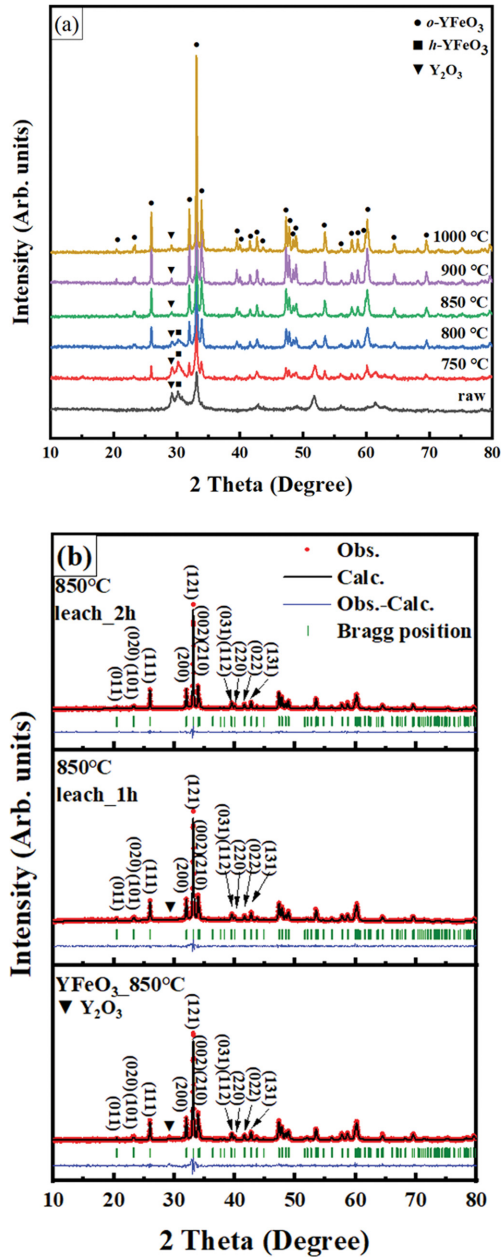


Fig. 1. (Color online) (a) XRD patterns of YFeO₃ samples calcinated at various temperatures and (b) Rietveld refined XRD patterns of HNO₃ leached/850°C calcinated YFeO₃ samples.

750, 800, 850, 900, 그리고 1,000°C에서 소결한 YFeO₃ 시료의 XRD 분석 결과이다.

Table I. The lattice parameters, FWHM, and crystalline size of *o*-YFeO₃ samples calcinated at various temperatures.

Calcination Temp (°C)	Lattice parameter (Å)			FWHM (deg)	Crystalline size (nm)
	a	b	c		
1,000	5.5925	7.6075	5.2835	0.1758	47.13
900	5.5928	7.6066	5.2835	0.1831	45.51
850	5.5938	7.6091	5.2842	0.2128	36.42
800	5.5918	7.6062	5.2827	0.2368	33.68
750	5.5962	7.6153	5.2875	0.2917	28.67

소결 전 시료에서는 Y₂O₃와 *h*-YFeO₃가 존재하는 것으로 분석되었으며, 소결 온도가 증가함에 따라 *h*-YFeO₃가 *o*-YFeO₃로 전환되고, 850°C에서 열처리한 시료부터는 거의 모든 *h*-YFeO₃가 *o*-YFeO₃로 전환되었음을 확인하였다. 이에 따라 $2\theta = 33^\circ$ 부근의 *o*-YFeO₃의 주 peak인 (121) 면의 intensity가 증가하는 것을 관측할 수 있었으며, 이에 따라 반치폭(Full-width at Half Maximum; FWHM)은 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 소성 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하기 때문으로 생각할 수 있다. 결정립의 크기(*d*)는 다음 식(3)인 Scherrer equation을 사용하여 계산하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

위 식에서 λ 는 X선 회절에 사용된 파장(Å), β 는 (121) peak의 반치폭, θ 는 (121) peak의 회절 각도를 의미한다. 반치폭 및 계산된 결정립의 크기는 Table I에 제시하였다. 또한 1,000°C까지 소성된 YFeO₃ 화합물에서 여전히 Y₂O₃ 산화물이 검출되었으며, 이를 제거하기 위해 희석된 질산으로 침출 처리하였다. 이는 생성물인 YFeO₃는 질산과 반응하지 않지만, 부산물인 Y₂O₃와 Fe₂O₃는 질산과 반응하여 수용성인 Yttrium nitrate hydrate 및 Iron nitrate hydrate으로 전환되기 때문이다.

850°C에서 열처리한 YFeO₃ 시료를 질산 침출 처리하기 전과 1시간(leach_1h), 2시간(leach_2h) 처리한 후의 Rietveld refinement 분석 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 1시간 동안 처리했을 때는 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 Y₂O₃ peak의 흔적이 약하게 남아 있었고, 2시간 처리했을 때에는 완전히 사라진 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로, 질산 처리를 2시간 이상 했을

Table II. The lattice parameters, FWHM, and crystalline size of nitric acid-leached *o*-YFeO₃ samples calcinated at 850°C.

Sample	Lattice parameter (Å)			FWHM (deg)	Crystalline size (nm)
	a	b	c		
850°C_leach_2h	5.5931	7.6084	5.2835	0.2065	37.82
850°C_leach_1h	5.5928	7.6066	5.2822	0.2087	37.36
YFeO ₃ _850°C	5.5938	7.6091	5.2842	0.2128	36.42

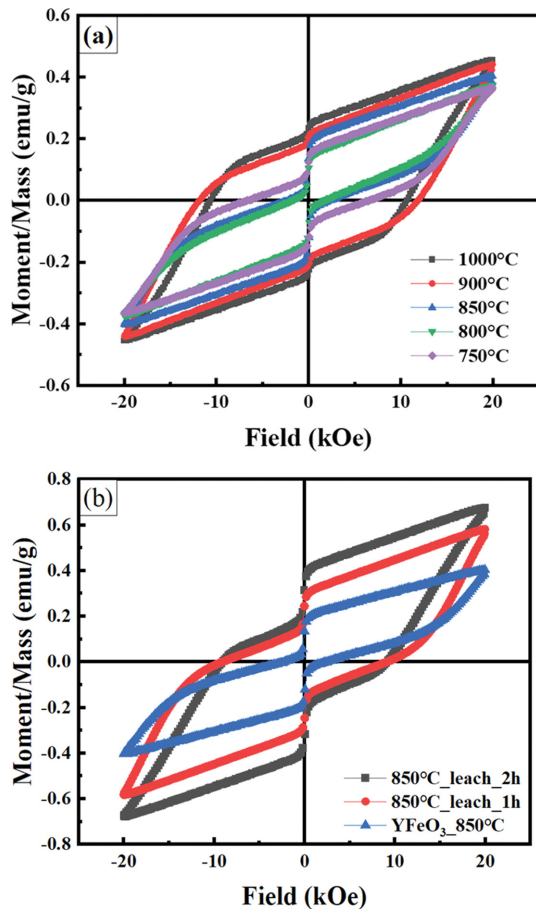


Fig. 2. (Color online) (a) M-H curve of YFeO₃ samples calcinated at 750, 800, 850, 900, and 1,000°C and (b) M-H curve of YFeO₃ samples calcinated at 850°C and HNO₃ leached.

때, 단일상의 YFeO₃ 시료를 얻을 수 있었다. Table II에 질산 처리에 따른 *o*-YFeO₃ 시료의 질산 처리 과정이 격자 상수나 시료 결정립의 크기에는 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 VSM을 이용하여 YFeO₃를 750, 800, 850, 900, 그리고 1,000°C에서 소결한 시료와 850°C에서 열처리한 후 질산으로 1시간, 2시간 처리한 시료의 M-H 곡선을 나타내었다. 측정된 포화 자화(M_s), 보자력(H_c), 잔류 자화(M_r) 값은

Table III에 나타내었다.

인가 자장에 따른 자화곡선으로부터 자장의 방향 변화에 따라 zero field 부분에서 급격하게 잔류자화가 감소하여 스핀 방향이 반전됨을 알 수 있다[24].

Fig. 2(a)에서 소결 온도가 증가할수록 포화 자화 값이 증가하는데, 이는 Table I에 보이는 것과 같이 결정립의 크기 증가 뿐만 아니라, 결정학적으로 철 이온이 비자성 정렬을 하고 있는 *h*-YFeO₃에서 자성 정렬을 하고 있는 *o*-YFeO₃로 상전이된 효과로 설명할 수 있다.

Fig. 2(b)에서는 850°C에서 열처리한 YFeO₃ 시료를 질산 처리함에 따라 포화 자화 값이 0.4038 emu/g에서 0.6764 emu/g으로, 보자력은 2364.35 Oe에서 8132.35 Oe로 크게 증가함을 보였다. *o*-RFeO₃ 구조를 가지는 물질의 자기적 성질 발현에는 결정 구조 내 Fe-O-Fe, R-O-R, 그리고 R-O-Fe 경로를 통한 초교환 상호작용이 주로 작용하는데[25], Y³⁺ 이온은 magnetic moment가 0이므로 제외되며, Fe-O-Fe 결합 각이 180°에 가까울수록 초교환 상호작용이 크게 작용한다[26,27]. 시료 내 결정구조가 다른 물질이(여기서는 Y₂O₃ 또는 Fe₂O₃) 이차상으로서 존재하면 격자 내 불연속성을 유발할 수 있으며[28], 이러한 결정 격자 내 불연속성이 Fe-O-Fe 경로를 통한 초교환 상호작용을 방해하는 요인이 될 수 있다[28,29]. 이를 질산 침출 처리를 통해 제거함으로써 단위 질량 당 자화값이 증가한 결과로 해석된다.

Fig. 3에 YFeO₃ 시료를 750, 800, 850, 900, 그리고 1,000°C에서 소결한 Mössbauer spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 750~800°C에서 열처리한 시료의 경우, 1개의 sextet과 함께 2개의 doublet이 확인되었는데, 이는 *o*-YFeO₃와 *h*-YFeO₃가 혼재되어 있다는 것을 뜻한다. *o*-YFeO₃ 내 Fe 이온은 magnetic ordering을 이루고 있으나, *h*-YFeO₃의 경우 2가지 결정군($P6_3cm$ or $P6_3/mmc$)을 이룰 수 있고[30], 자기적으로 무질서하기 때문이다[31].

또한, 소결 온도가 증가할수록 *h*-YFeO₃에 해당하는 doublet의 면적이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 Table IV의 수치에서도 확인할 수 있다. 이는 높은 온도에서 열처리가 진행됨에 따라 *h*-YFeO₃가 *o*-YFeO₃로 전이함을 의미하며,

Table III. The magnetic parameters (M_s , H_c , and M_r) of YFeO₃ samples calcinated at various temperatures and nitric acid-leached *o*-YFeO₃ samples calcinated at 850°C.

Calcination Temp (°C)	Magnetic parameter			Sample	Magnetic parameter		
	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)		M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
1,000	0.4557	10,643	0.2329	850°C_leach_2h	0.6764	8,132.35	0.3256
900	0.4418	11,832.5	0.2062				
850	0.4038	2,364.35	0.1379	850°C_leach_1h	0.5816	9,096.85	0.2500
800	0.3734	1,770.95	0.0987				
750	0.3647	6,602.95	0.1261	YFeO ₃ _850°C	0.4038	2,364.35	0.1379

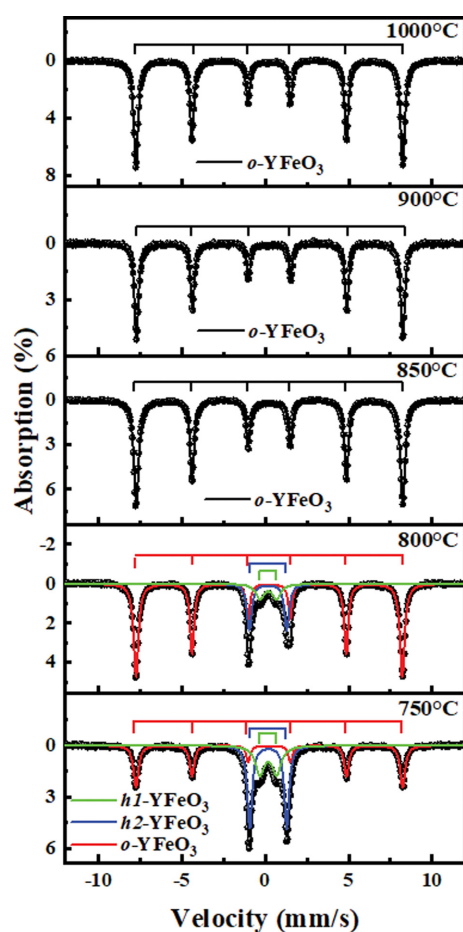


Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra of YFeO_3 samples calcinated at 750, 800, 850, 900, and 1,000°C.

850°C 이상의 온도에서 완전히 $o\text{-YFeO}_3$ 로 전이함을 알 수 있다.

Fig. 4에는 850°C에서 열처리 한 후 1시간, 2시간 질산 침출 처리한 시료의 Mössbauer spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. XRD에서 확인할 수 있듯이(Fig. 1) 2시간 질산

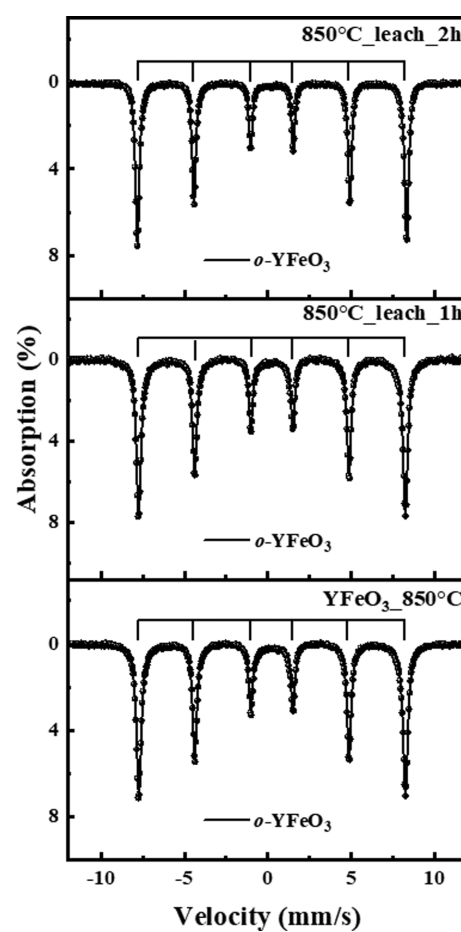


Fig. 4. (Color online) Mössbauer spectra of YFeO_3 samples calcinated at 850°C and HNO_3 leached.

침출 처리를 했을 때 Y_2O_3 가 완전히 제거됨을 알 수 있었는데, Fig. 4의 Mössbauer spectrum과 Table V의 Mössbauer parameters를 보았을 때 Hyperfine field(H_{hf}), Quadrupole splitting(Qs), 그리고 Isomer shift(IS) 값에 큰 변화가 없는 것을 보아 질산 침출 처리가 $o\text{-YFeO}_3$ 결정상에 영향 없이

Table IV. Mössbauer parameters — hyperfine field (H_{hf}), quadrupole splitting (QS), and isomer shift (IS) — of $o\text{-YFeO}_3$ samples calcinated at various temperatures and nitric acid-leached $o\text{-YFeO}_3$ samples calcinated at 850°C.

Calcination Temp (°C)	Phase	Mössbauer parameter			Area (%)
		H_{hf} (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	
1,000	$o\text{-YFeO}_3$	496.2	0.0	0.25	100
900	$o\text{-YFeO}_3$	495.6	0.0	0.26	100
850	$o\text{-YFeO}_3$	495.7	0.0	0.25	100
800	$o\text{-YFeO}_3$	495.2	0.0	0.25	83.47
	$h2\text{-YFeO}_3$	-	2.22	0.18	10.65
	$h1\text{-YFeO}_3$	-	1.0	0.18	5.88
750	$o\text{-YFeO}_3$	496	0.0	0.25	56.5
	$h2\text{-YFeO}_3$	-	2.22	0.18	26.61
	$h1\text{-YFeO}_3$	-	1.0	0.18	16.89

Table V. Mössbauer parameters — hyperfine field (H_{hf}), quadrupole splitting (QS), and isomer shift (IS) — of nitric acid-leached *o*-YFeO₃ samples calcinated at 850°C.

Sample	Phase	Mössbauer parameter			Area (%)
		H_{hf} (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	
850°C_leach_2h	<i>o</i> -YFeO ₃	500.9	0.0	0.24	100
850°C_leach_1h	<i>o</i> -YFeO ₃	496.0	0.0	0.25	100
YFeO ₃ _850°C	<i>o</i> -YFeO ₃	495.7	0.0	0.25	100

Y₂O₃ 만을 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 sol-gel autocombustion 방법을 통해 단일상의 *o*-YFeO₃를 성공적으로 합성하였으며, 열처리 온도와 질산 침출 처리에 따른 결정학적 및 자기적 특성 변화를 체계적으로 분석하였다. 열처리 온도가 750°C에서 1,000°C로 증가함에 따라, 시료의 결정 구조는 육방정계(*h*-YFeO₃)에서 사방정계(*o*-YFeO₃)로 전이되었으며, 평균 결정립 크기는 28 nm에서 47 nm까지 증가하였다. 특히, 850°C에서 소결한 시료에 질산 침출 처리를 적용한 결과, 시료 내 존재하던 이차상이 효과적으로 제거되었고, 이에 따라 M-H 곡선으로부터 포화 자화 값이 증가한 것을 확인하였다. 포화자화 값은 결정립 크기의 증가 및 이차상의 제거와 밀접한 상관관계를 보였으며, 이는 *o*-YFeO₃ 내 초교환 상호작용이 강화된 결과로 해석된다. XRD 및 Mössbauer 분광 분석을 통해 침출 처리 후에도 결정상의 변화는 발생하지 않았음을 확인하였으며, 질산 침출 처리에 따른 포화자화 값의 개선은 이차상 제거에 따라 결정 구조 내 연속성이 개선되어 Fe-O-Fe 경로를 통한 초교환 상호작용이 강화된 결과로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 자기적 특성이 우수한 단일상 *o*-YFeO₃ 소재의 합성에 있어 열처리 조건과 화학적 처리의 중요성을 보여주며, 향후 관련 응용 분야에 유용한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 교육부와 대전광역시 지원으로 2025년 대전 RISE사업(DJR2025-01)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
- [2] M. Fang, S. Zhang, W. Zhang, L. Jiang, E. Vetter, H. N. Lee, and J. Shen, *Phys. Rev. Appl.* **12**, 044049 (2019).
- [3] J. T. Heron and T. Chiang, *MRS Bull.* **46**, 938 (2021).
- [4] R. de Sousa, *Physics* **15**, 124 (2022).
- [5] S. M. Yakout, *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 317 (2021).
- [6] P. Borisov, A. Hochstrat, V. V. Shvartsman, W. Kleemann, P. M. Hauck, and P. M. Integr, *Ferroelectr.* **99**, 69 (2008).
- [7] I. Banerjee, H. K. Kim, D. Pisani, K. P. Mohanchandra, and G. P. Carman, *J. Alloys Compd.* **614**, 305 (2014).
- [8] G. Catalan and J. F. Scott, *Multifunctional Oxide Heterostructures*, Oxford University Press, (2012) pp. 44–46.
- [9] K. Saito, K. Kohn, *J. Phys. Condens. Matter.* **7**, 2855 (1995).
- [10] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and D. Z. Dimitrov, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 102401 (2016).
- [11] A. Kumarasiri and G. Lawes, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 064447 (2011).
- [12] L. I. Vergara, J. Cao, N. Rogado, Y. Q. Wang, R. P. Chaudhury, R. J. Cava, B. Lorenz, and J. L. Musfeldt, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 052303 (2009).
- [13] G. Calestani and F. Mezzadri, *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*. Elsevier (2016) pp. 285–307.
- [14] R. Toft-Petersen, M. Reehuis, T. B. Jensen, N. H. Andersen, J. Li, M. D. Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **92**, 024404 (2015).
- [15] S. Holm-Janass, M. Akaki, E. Fogh, T. Kihara, M. D. Le, P. C. Forino, S. E. Nikitin, T. Fennell, A. Painganoor, D. Vaknin, M. Watanabe, N. B. Christensen, H. Nojiri, and R. Toft-Petersen, *Phys. Rev. B* **109**, 174413 (2024).
- [16] I. Ameri, A. Boularab, F. Drief, A. Zaoui, and S. Kacimi, *J. Magn. Magn. Mater.* **537**, 168214 (2021).
- [17] J. S. Zhou, J. A. Alonso, V. Pomjakushin, J. B. Goodenough, Y. Ren, J. Q. Yan, and J. G. Cheng, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 214115 (2010).
- [18] R. Vilarinho, M. C. Weber, M. Guennou, A. C. Miranda, C. Dias, P. Tavares, J. Kreisel, A. Almeida, and J. A. Moreira, *Sci. Rep.* **12**, 9697 (2022).
- [19] N. A. Tien, T. C. Hien, and B. X. Vurong, *Metall. Mater. Eng.* **27**, 321 (2021).
- [20] M. K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, and P. R. Sagdeo, *Ceram. Int.* **44**, 8344 (2018).
- [21] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, and F. Ye, *J. Alloys Compd.* **583**, 21 (2014).
- [22] M. C. Weber, M. Guennou, H. J. Zhao, J. Íñiguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J. A. Moreira, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **94**, 214103 (2016).
- [23] M. K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, and

- P. R. Sagdeo, *Ceram. Int.* **44**, 8344 (2018).
- [24] V. I. Popkov, O. V. Almjasheva, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. N. Nevedomskiy, and V. V. Gusarov, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **28**, 7163 (2017).
- [25] A. Jaiswal, R. Das, S. Adyanthaya, and P. Poddar, *J. Phys. Chem. C* **115**, 2954 (2011).
- [26] H. Song and G. Jiang, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2511 (2018).
- [27] Z. Ren, B. Gao, S. Xu, and Q. Xu, *Adv. Electron. Mater.* **10**, 2300626 (2024).
- [28] Y. S. Hou, H. J. Xiang, and X. G. Gong, *Sci. Rep.* **5**, 13159 (2015).
- [29] T. Hernandez, F. Plazaola, J. M. Barandiaran, and J. M. Greneche, *Hyperfine Interact.* **161**, 113 (2005).
- [30] V. I. Popkov, O. V. Almjasheva, V. N. Nevedomskiy, V. V. Panchuk, V. G. Semenov, and V. V. Gusarov, *Ceram. Int.* **44**, 20906 (2018).
- [31] M. Wang, T. Wang, S. Song, and M. Tan, *Materials* **10**, 626 (2017).