

05,11,04

## Поведение кобальтовой и редкоземельной подсистем в фрустрированных кобальтатах $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

© З.А. Казей<sup>1</sup>, В.В. Снегирев<sup>1</sup>, М.С. Столяренко<sup>1</sup>, К.С. Пигальский<sup>2</sup>, Л.П. Козеева<sup>3</sup>,  
М.Ю. Каменева<sup>3</sup>, А.Н. Лавров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2018 г.)

Проведены экспериментальные исследования структурных, упругих и магнитных свойств кобальтитов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , полученных по различной технологии и отличающихся избытком кислорода  $x$ . Обнаружено, что ромбическое искажение кристаллической структуры в отожженных стехиометрических образцах с  $x = 0$  приводит к снятию фрустраций и возникновению аномалий упругих свойств в области  $T_N$ , обусловленных упорядочением кобальтовой подсистемы. При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду в закаленных образцах искажение структуры не происходит и аномалии упругих характеристик в области  $T_N$  размываются и пропадают. Исследования магнитных свойств  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  показывают, что РЗ-подсистема остается парамагнитной и вклад от нее более чем на порядок превышает вклад от Со-подсистемы с сильными антиферромагнитными взаимодействиями. Магнитная восприимчивость стехиометрического образца не обнаруживает заметной аномалии при  $T_N$ , так как упорядочение кобальтовой подсистемы не сопровождается появлением заметного эффективного поля на РЗ-ионах.

Работа частично выполнена при поддержке субсидии ИХФ РАН в рамках государственного задания ФАНО РФ (тема 45.22 № 0082-2018-0003, АААА-А18-118012390045-2).

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46896.187

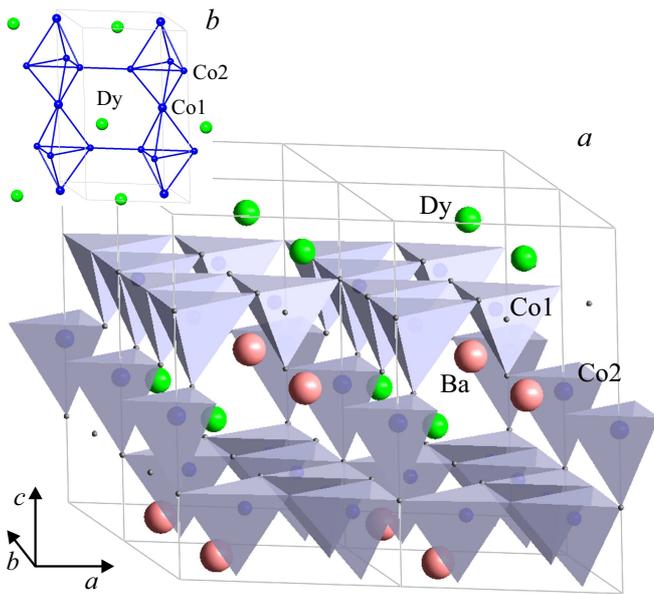
### 1. Введение

Окисные соединения кобальта остаются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований благодаря их необычному магнитному поведению. Способность катионов кобальта принимать различные зарядовое и спиновое состояния создает широкие возможности для получения новых сложных составов с различными формулами и кристаллическими структурами. Соединения, в которых ионы кобальта занимают различные кристаллографические позиции, позволяет изучать актуальные проблемы физики магнитных явлений: спиновый кроссовер, переход металл–диэлектрик, нетривиальные основные состояния при наличии фрустрации обменных взаимодействий и др.

Слоистые редкоземельные (РЗ) кобальтиты  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $R$  = редкоземельный ион, Са, Y), обнаруживающие фрустрации обменных взаимодействий и смешанную валентность в кобальтовой подсистеме [1–6] и имеющие взаимодействующие  $3d$ -кобальтовую и  $4f$ -редкоземельную магнитные подсистемы, позволяют изучать такие проблемы магнетизма, как нетривиальные основные магнитные состояния и эффекты ближнего порядка в фрустрированных системах, магнитные переходы при наличии конкурирующих обменных взаимодействий.

Кристаллическая структура  $3d$ -кобальтов при высоких температурах описывается гексагональной  $P6_3/mc$  пространственной группой [7–9]. Для некоторых кобальтитов ( $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Tm}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ) используется тригональная группа  $P31c$  [10,11], являющаяся подгруппой группы  $P6_3/m$ , что не играет принципиальной роли для большинства физических характеристик. Для стехиометрических соединений  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  с трехвалентным редкоземельным ионом  $R^{3+}$  ионы кобальта имеют смешанную валентность  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в соотношении 3 : 1 и распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры  $\text{CoO}_4$ , объединенные общими углами, образуют два вида слоев, треугольные (Т) слои и слои Кагоме (К), которые упакованы поочередно вдоль оси  $c$  (рис. 1, а). При этом катионы  $R^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  занимают более крупные октаэдрические и кубооктаэдрические позиции, соответственно, в трехмерной тетраэдрической сетке.

Группа из ближайших ионов кобальта представляет собой бипирамиду с треугольным основанием из ионов  $\text{Co}2$  в  $K$ -слое и ионов  $\text{Co}1$  в вершинах из  $T$ -слоев, при этом все расстояния между ближайшими ионами  $\text{Co}1$ – $\text{Co}2$  сравнимы по величине (лежат в пределах 3.2–3.3 Å) (рис. 1, б). В гексагональной структуре ио-



**Рис. 1.** Общий вид гексагональной кристаллической структуры DyBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (показаны только катионы); ионы кобальта Co1 и Co2 внутри кислородных тетраэдров в *K* и *T* слоях изображены шариками различного размера (*a*). Сетка магнитных ионов Co1 (средние шарик) и Co2 (маленькие шарик) в структуре (*b*).

ны Co2, образующие треугольники в *K*-слоях, связаны эквивалентным сильным антиферромагнитным взаимодействием  $J_1$  (рис. 1, *b*). Взаимодействие  $J_2$  этих ионов с ионами Co1 в двух соседних *T*-слоях (апикальные ионы), по-видимому, сравнимо по величине с параметром  $J_1$  в плоскости и приводит к образованию цепочек обменно связанных спинов вдоль оси *c*. За счет ромбического искажения структуры возникают неэквивалентные по величине обменные взаимодействия внутри *K*-слоя и между слоями.

Двумерная решетка Кагуме, состоящая из соединенных углами треугольников, хорошо известна как структурная топология, приводящая к геометрической фрустрации. Фрустрации в магнитной системе часто приводят к вырожденному основному состоянию, а также к отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [12]. Искажение кристаллической структуры способно частично или полностью снять фрустрации и благоприятствует появлению дальнего магнитного порядка [13].

Слоистые редкоземельные кобальтиты R<sub>2</sub>BaCo<sub>4</sub>O<sub>7+x</sub> образуются с тяжелыми РЗ-ионами, начиная с Tb. Соотношение разновалентных ионов Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неэквивалентного замещения  $R^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$  или  $Co^{2+}/Co^{3+} \rightarrow Zn^{2+}/Al^{3+}$ , а также изменением содержания кислорода ( $7+x$ ). Это дает возможность изучать влияние средней валентности в Co-подсистеме

на фазовые переходы и физические свойства этих фрустрированных соединений.

Наиболее изученным в этом семействе является соединение с немагнитным ионом Y, которое позволяет исследовать поведение кобальтовой подсистемы. Эксперименты по нейтронной дифракции Y-кобальтита показывают, что при  $T_S = 313$  К он испытывает структурный переход, сопровождающийся понижением симметрии от тригональной до орторомбической (пространственная группа  $Pbn2_1$ ;  $a_0 \approx a_b$ ,  $b_0 \approx \sqrt{3}a_b$ ). Величина ромбического искажения невелика и составляет  $\epsilon_0 = (a_0 - b_0/\sqrt{3})/a_0 = -4.0 \cdot 10^{-3}$  [10]. За счет структурного перехода геометрические фрустрации в YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> снимаются и ниже  $T_S$  возникает трехмерное антиферромагнитное упорядочение [1], сопровождающееся ниже  $T_N$  понижением симметрии до моноклинной  $P112_1$  [12,14]. О величине обменного взаимодействия в кобальтовой подсистеме этого семейства можно судить по значению парамагнитной температуры  $\theta_{CW} = -508$  К в законе Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [1]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок, однако, устанавливается при существенно более низкой температуре  $T_N \sim 110$  К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [1,12]. При дальнейшем понижении температуры наблюдаются еще один магнитный фазовый переход при  $T_{N2} \sim 70$  К [15], который обусловлен спиновой переориентацией в Co-подсистеме и не приводит к дальнейшему понижению симметрии [12].

Для других РЗ-кобальтитов с магнитными РЗ-ионами структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождаемого аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Критическая температура структурного перехода  $T_S$  монотонно повышается при увеличении радиуса РЗ-иона и для ионов Ho–Tb, Y лежит выше комнатной температуры. Это искажение структуры при фазовом переходе в РЗ-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме, которые имеют место при  $T_N < T_S$  [13,16].

В разных работах, посвященных исследованию РЗ-кобальтитов, имеются противоречивые данные о магнитной конфигурации, основном состоянии, температурах и особенностях структурных и магнитных фазовых переходов. Одной из причин подобных расхождений, возможно, является использование в экспериментах образцов с различным содержанием кислорода [1]. Влияние отклонения кислородного индекса от стехиометрического значения на фазовые переходы в РЗ-кобальтитах и их физические свойства практически не исследованы. Наши исследования системы YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+x</sub> показали, что при небольшом отклонении от стехиометрии структура остается гексагональной неискаженной, фрустрации сохраняются и как следствие магнитный переход в Co-подсистеме быстро размывается (если вообще сохраняется переход с дальним магнитным порядком) [17]. В насто-

ящей работе исследуется влияние нестехиометрии по кислороду на структурные и упругие характеристики, а также на магнитные фазовые переходы в кобальтатах  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , полученных по разной технологии и имеющих различное отклонение от стехиометрии. Ионные радиусы для ионов Dy и Y достаточно близки, так что кристаллическая структура и обменные параметры для двух систем, по-видимому, также близки. Поэтому представляют интерес сравнительные исследования кобальтитов с ионами Y и Dy, имеющих одинаковое отклонение от стехиометрии. Открытым остается также вопрос о поведении РЗ-подсистемы и о взаимодействии РЗ- и Со-подсистем в этих двух подрешеточных магнетиках сложного состава.

## 2. Образцы и экспериментальная техника

Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0-0.1$ ), синтезированных по керамической технологии. Твердофазный синтез проводили на воздухе из оксидов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (ИтО-МГр.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.7%, Alfa-Aesar) и карбоната  $\text{BaCO}_3$  (ос. ч.), предварительно отожженных при температурах 800, 700 и 400°C соответственно. Стехиометрическую смесь исходных компонентов тщательно перетирали в агатовой ступке, используя ацетон или этанол, загружали в корундовый тигель, уплотняли и помещали в муфельную печь. В данной работе синтез проводили в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100°C (время отжига при каждой температуре 20 h) с промежуточным перетираем. Каждая стадия завершалась закалкой образца от 900–950°C [18]. Перед последним отжигом при 1100°C порошок прессовался в таблетки диаметром 15 mm и толщиной 3 mm.

Содержание кислорода в керамических образцах  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  измерялось весовым методом с разрешением  $\Delta x \approx 0.001$  и абсолютной точностью  $\pm 0.01$ , определяющейся привязкой к двум реперным составам  $x = 0$  и  $x = 1.50$ . После синтеза и закалки от 900–950°C, содержание кислорода в таблетках керамики лежит в диапазоне  $x \sim 0.05-0.10$ , в зависимости от морфологии керамики и параметров закалки. Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке (обозначаются в тексте А), имеющей свою специфику по сравнению с другими оксидами. Ступенчатая зависимость равновесного содержания кислорода от температуры  $x_{\text{eq}}(T)$  в  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  [19] не позволяет получать требуемые значения  $x$ , используя методику отжига до достижения равновесия при заданных значениях температуры и парциального давления кислорода.

В  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  промежуточные составы с различным избытком кислорода  $0 < x < 1.5$  и однородным его распределением по объему удается получить, лишь

используя зависимость  $x(t)$  от времени отжига и понижив температуру настолько, что вхождение кислорода лимитируется поверхностным обменом. Массивные образцы керамики должны иметь достаточно высокую пористость для равномерного доступа кислорода к зернам керамики. В данной работе использовалась керамика с плотностью  $\sim 75-80\%$  от рентгеновской. Содержание кислорода  $x = 0$  было получено отжигом в вакууме при 500°C, а значение  $x = 0.10$  — отжигом в течение нескольких суток на воздухе при  $T = 210^\circ\text{C}$ . Для сравнения исследовался также образец, закаленный от 900–950°C и не подвергавшийся дополнительной термообработке. Этот образец, обозначенный в тексте Q, имеет интегральное содержание кислорода  $x = 0.07$ , как будет показано далее.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре Stoe с монохроматором на первичном пучке ( $\text{CoK}_{\alpha 1}$  излучение). Все линии на рентгенограммах исследуемых образцов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при комнатной температуре индцировались в рамках гексагональной или слабо искаженной гексагональной структуры. Некоторые образцы содержали небольшое количество (до 3%) оксида диспрозия. Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов  $(18-120)^\circ$  с использованием программы Full\_Prof позволил определить значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  искаженной элементарной ячейки (обозначения для орторомбической ячейки) и их изменение при изменении кислородного индекса.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  измерялись методом составного резонатора на частоте  $\sim 110$  kHz в интервале температур (80–280) K. В автоматизированной установке в качестве задающего генератора использовался генератор Agilent 33120A, в качестве регистрирующего устройства — цифровой осциллограф Tektronix TDS 1002 с дополнительным усилителем SR 560. Температура измерялась и контролировалась с помощью температурного контроллера Lakeshore 331 с точностью  $\pm 0.03$  K. Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Управление экспериментом и первичная обработка проводилась на стандартном IBM совместимом компьютере с интерфейсом IEEE-488 с использованием оригинального программного обеспечения. Из экспериментальной амплитудно-частотной характеристики  $A(f)$  в области резонанса методом математической обработки получалась сглаженная кривая  $A_{\text{sm}}(f)$  и определялись амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса (ширина окна  $\Delta f$  при сглаживании варьировалась в зависимости от качества исходных кривых  $A(f)$ ). Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса позволяли определять изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур.

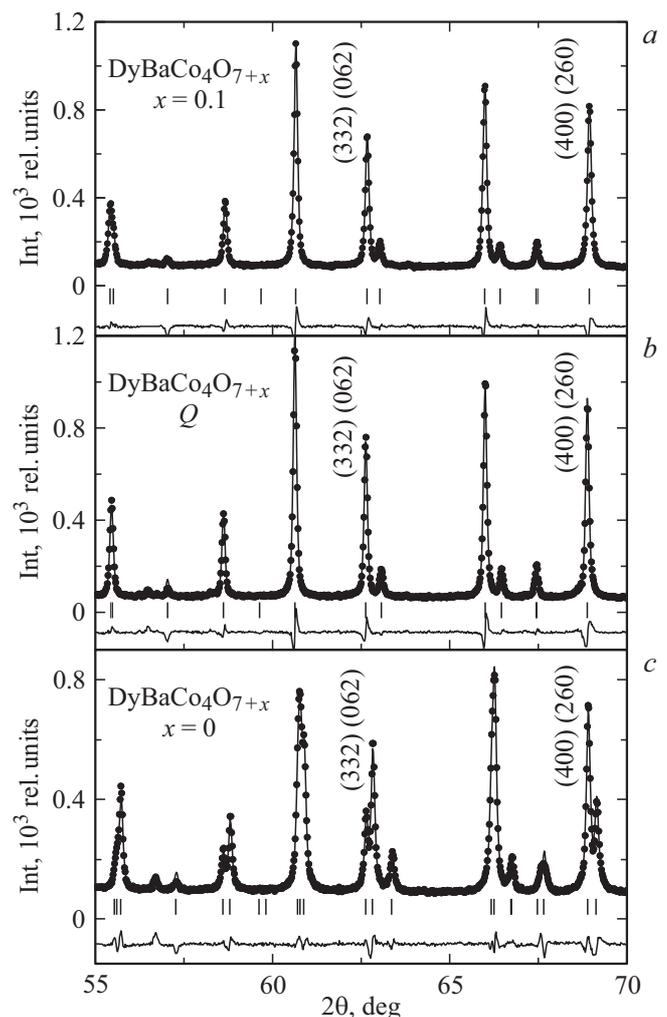
Измерения намагниченности были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 кОе (время возрастания поля в импульсе составляло  $\sim 3$  мс). В течение импульса поля с интервалом  $0.4 \mu\text{s}$  проводилась цифровая запись интегрированных сигналов с измерительной  $M(t)$  и полевой  $H(t)$  катушек. Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных. Эта обработка позволяла получить сглаженные функции намагниченности  $M(H)$  и ее производной  $dM(H)/dH$ . Начальная магнитная восприимчивость определялась как из наклона линейного участка кривых намагничивания в полях до 50 кОе, так и из прямых измерений на переменном токе  $\chi_{ac}(T)$ . Магнитная восприимчивость в слабом низкочастотном магнитном поле (амплитуда 10 Ое, частота 980 Гц) измерялась по двух катушечной методике. Образец в форме длинного цилиндра помещался в измерительную катушку, рядом с которой располагалась компенсационная катушка, имеющая близкие параметры. С интервалом  $\sim 20 \mu\text{s}$  производилась оцифровка разностного и опорного сигналов с катушек. Действительная и мнимая компоненты магнитной восприимчивости рассчитывались при численной обработке полученных данных. Чувствительность методики измерения восприимчивости составляла  $\sim 10^{-5}$  СГСМ.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские исследования позволяют обнаружить искажения структуры, которые снимают фрустрации обменных взаимодействий, и таким образом влияют на магнитное упорядочение в кобальтовой подсистеме. Структура соединений  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  исследовалась при комнатной температуре на специально подготовленных отожженных образцах А с  $x = 0, 0.1$  и закаленном образце Q. Рентгенограммы исследованных образцов при комнатной температуре обнаруживают существенное отличие.

Далее приводится часть рентгенограммы в интервале углов ( $55\text{--}70$ )°, которая содержит рефлексы, чувствительные как к ромбическому искажению, так и к наличию двухфазного состояния образца. Полнопрофильный анализ рентгенограммы нестехиометрического образца с  $x = 0.1$  показывает, что он имеет неискаженную гексагональную структуру с параметрами  $a_h = 6.3048 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 10.2365 \text{ \AA}$  (рис. 2, а; индексы для всех фаз приводятся в орторомбической установке  $h = h_0 = h_h + k_h$ ,  $k = k_0 = h_h - k_h$ ,  $l = l_0 = l_h$ , таблица). Ширина линий  $w(\theta)$  меняется от  $0.1$  до  $0.2^\circ$  в диапазоне углов ( $18\text{--}120$ )°, что типично для замещенных составов, в которых некоторый параметр, в нашем случае избыток



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для образцов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с разным отклонением от стехиометрии:  $x = 0.1$  (а),  $x = 0$  (с), и закаленного образца Q (b) на  $\text{CoK}\alpha_1$  излучении. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группе.

кислорода  $x$ , несколько варьируется по объему. Такого типа нестехиометрические соединения с ионами Y не обнаруживают структурного перехода вплоть до гелиевых температур [14,17]. Полнопрофильный анализ рентгенограммы закаленного образца Q показывает, что он также имеет неискаженную гексагональную структуру с очень близкими параметрами  $a_h = 6.3097 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 10.2311 \text{ \AA}$  (рис. 2, b, таблица).

На рентгенограмме стехиометрического образца с  $x = 0$  наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов, чувствительных к ромбическому искажению, например рефлексов  $\{(332) + (062)\}$  и  $\{(400) + (260)\}$  с углами  $2\theta \approx 63$  и  $69^\circ$  (рис. 2, с). Действительно, структура этого образца описывается в первом приближении с учетом небольшого ромбического искажения, величина которого при обработке полной рентгенограммы в

Параметры  $a$  ( $a_{av}$  для искаженного образца),  $b(\sqrt{3}a$  для гексагонального образца),  $c$  элементарной ячейки, величина орторомбического искажения  $\varepsilon_0$  образцов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , полученных по разной технологии с различным избытком кислорода  $x$  (параметр  $\chi^2$  характеризует качество описания рентгенограммы)

Образец, $x$	$a(a_{av}), \text{Å}$	$b(\sqrt{3}a), \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\varepsilon_0, 10^{-3}$	$\chi^2$
0	6.3061 (6.3191)	10.9676	10.2193	-4.14	2.71
0.1	6.3048	(10.9203)	10.2365	0	3.22
Q	6.3097	(10.9288)	10.2311	0	3.92

диапазоне углов  $(18-120)^\circ$  составляет  $\varepsilon_0 = -4.1 \cdot 10^{-3}$ . Величина искажения, определенная по отдельным рефлексам, также лежит вблизи этого значения.

Расщепление рефлекса  $\{(400) + (260)\}$ , наиболее чувствительного к ромбическому искажению в указанной области углов, напрямую дает величину искажения  $\varepsilon_0 = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2)$ , ( $d_{1,2} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$ ), где  $\theta_1 = \theta_{400}$ ,  $\theta_2 = \theta_{260}$  — брэгговские углы соответствующих рефлексов. Видно, что для образца с  $x = 0$  с небольшим орторомбическим искажением рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 2,  $c$ ), в то время как нестехиометрическому образцу с  $x = 0.1$  и закаленному образцу Q соответствует нерасщепленный рефлекс для  $d_1 = d_2$  при  $b_0 = a_0\sqrt{3}$  (рис. 2,  $a, b$ ). Отметим, что соотношение интенсивностей  $I_1/I_2 = 2:1$  расщепленных линий для искаженного образца соответствуют статистическому значению для такого типа искажения. При этом три оси типа  $\langle h00 \rangle$  или  $\langle hh0 \rangle$  в гексагональной установке становятся неэквивалентными, что приводит к расщеплению соответствующих пиков на две компоненты с соотношением интенсивностей  $2:1$  или  $1:2$  в зависимости от знака искажения.

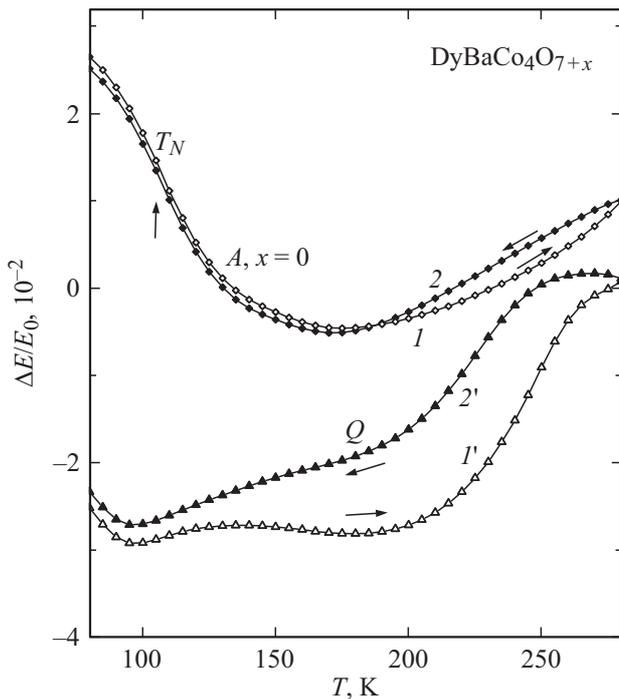
Значения средних параметров ячейки для искаженного  $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/2$ ,  $c$  и неискаженных образцов, согласно полнопрофильному анализу, близки  $a_{av} \approx a_h$ ,  $c \approx c_h$  (см. табл.). Из сравнения параметров решеток для двух структур видно, что при отклонении  $x = 0.1$  параметр  $c$  увеличивается на  $0.017 \text{ Å}$ , а параметр  $a_{av}$  уменьшается на  $0.014 \text{ Å}$ . Предполагая линейную зависимость параметров ячейки  $a_{av}$ , и  $c$  от параметра  $x$  можно оценить для закаленного образца Q отклонение от стехиометрии  $x \approx 0.07$ . Качество описания рентгенограммы закаленного образца Q хуже, чем для искаженного образца A с  $x = 0$ , о чем можно судить по величине параметра  $\chi^2$  и разностной функции, приведенной внизу каждой из панелей рис. 2. Это может свидетельствовать либо о расслоении на фазы, либо о неоднородном по параметру  $x$  составе образца. Возможно, учет наличия второй искаженной фазы позволит несколько уменьшить величину  $\chi^2$ . Склонность кобальтитов к образованию двухфазного состояния (расслоение на фазы) при отклонении образца от стехиометрии наблюдалась и обсуждалась ранее для систем  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  [10] и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  [17].

### 3.2. Модуль Юнга и внутреннее трение

Исследования упругих свойств позволяют регистрировать температуру перехода и изучать влияние на переход различных факторов. Наши исследования показали, что модуль Юнга РЗ-кобальтов в области структурного перехода обнаруживает резкий минимум, тем более выраженный, чем ниже температура  $T_S$ . При этом характер аномалии в области  $T_N$  для серии образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) в очень сильной степени определяется стехиометрией [17]. В данной работе исследовались температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  серии соединений  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , полученных по различной технологии и отличающихся величиной искажения структуры и содержанием кислорода. Для удобства сравнения для всех образцов на рисунках приведены относительные изменения модуля  $\Delta E(T)/E_0$  ( $\Delta E(T) = E(T) - E_0$ ;  $E_0 = E(280 \text{ К})$ ), нормированные на значение  $E_0$  при  $T = 280 \text{ К}$ .

Для образцов с различной термообработкой, которые отличаются величиной искажения структуры, температурные зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  обнаруживают различное поведение. В интервале температур  $(80-280) \text{ К}$  кривые  $\Delta E(T)/E_0$  демонстрируют гистерезис, величина которого, вообще говоря, зависит от предыстории данной серии измерений. Для образца, быстро охлажденного от комнатной температуры до температуры жидкого азота (за  $\sim 20 \text{ min}$ ; закалка), кривая  $\Delta E(T)/E_0$  сильно отличается, но последующее термоциклирование приводит к стабильной петле, для которой ширина между кривыми при охлаждении и нагреве уже не меняется и определяется свойствами образца: технологией синтеза образцов, содержанием кислорода, искажением структуры. На рисунках далее приводятся и обсуждаются такие установившиеся петли гистерезиса.

Для неискаженного образца Q, кривые  $\Delta E(T)/E_0$  при охлаждении от комнатной температуры обнаруживают нетипичное смягчение  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ , и значительный гистерезис (рис. 3, кривые  $1'$  и  $2'$ ). При этом величина гистерезиса (ширина петли) составляет  $\sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ . Такое поведение, на наш взгляд, свидетельствует о неравновесном состоянии закаленного образца Q при термоциклировании. Наоборот, для стехиометрического образца A с  $x = 0$  смягчение на кривых  $\Delta E(T)/E_0$  не превышает  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ , а гистерезис практически отсут-



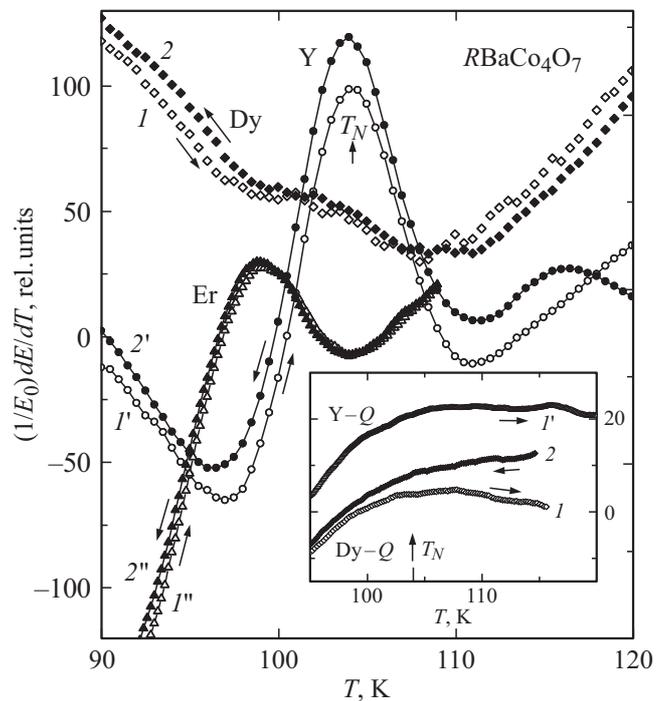
**Рис. 3.** Зависимость относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  от температуры для отожженного  $A$  ( $x = 0$ ) и закаленного  $Q$  образцов кобальтитов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; номера кривых соответствуют последовательности термоциклирования).

стует. Для исследуемых образцов  $A$  и  $Q$  прослеживается связь между величинами гистерезиса и результирующего смягчения модуля, которая была обнаружена ранее для серии образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . Отметим, что поведение закаленных образцов  $Q$  кобальтитов с ионами  $\text{Dy}$  и  $\text{Y}$  близки, тогда как отожженные образцы заметно отличаются.

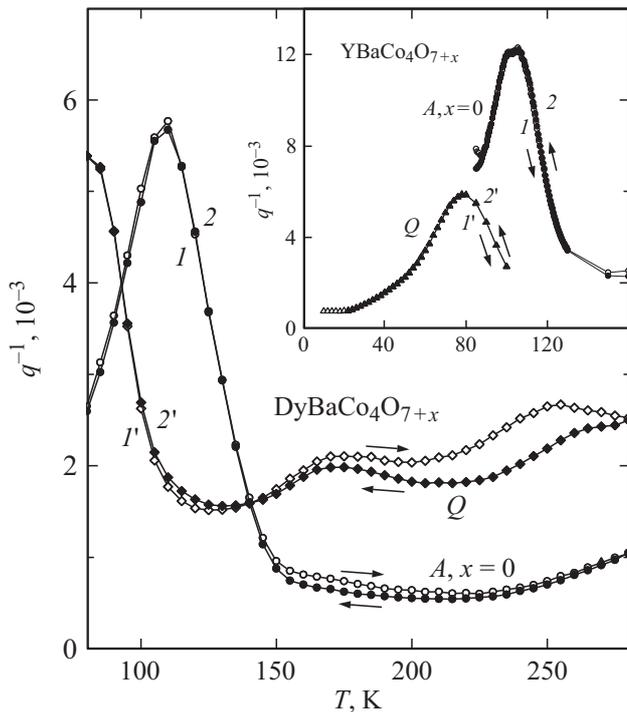
Исследованные образцы  $A$  и  $Q$  обнаруживают также качественно разное поведение модуля Юнга в области магнитного фазового перехода. Ранее было подробно исследовано влияние нестехиометрии на магнитный фазовый переход в  $\text{Co}$ -подсистеме для серии образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , подвергнутых дополнительному отжигу на воздухе. Для стехиометрического искаженного образца с  $x = 0$  в области магнитного фазового перехода  $T_N \sim 105$  К на фоне монотонного изменения  $\Delta E(T)/E_0$  наблюдаются скачки модуля Юнга, имеющие место, как при нагреве, так и при охлаждении, и воспроизводящиеся при повторном термоциклировании. Величины скачков при охлаждении и нагреве практически совпадают и составляют  $\delta E(T_N)/E_0 \approx 1 \cdot 10^{-2}$ . Точка фазового перехода  $T_N$  соответствует скачку на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  или максимуму производной модуля Юнга по температуре (рис. 4). Температура магнитного фазового перехода второго рода, определенная по максимуму на кривой  $(E_0^{-1})dE/dT$ , совпадает с литературными данными. Температура перехода составляет  $T_N = (104.0 \pm 0.2)$  К и

заметно не меняется при отклонении от стехиометрии. Для стехиометрического соединения  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  похожие аномалии наблюдаются и в области второго магнитного фазового перехода с  $T_{N2} \sim 70$  К.

При увеличении содержания кислорода в нестехиометрических образцах  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с  $x = 0.1$  и  $0.2$  скачки на температурных зависимостях модуля Юнга при  $T_N$  очень резко уменьшаются, размываются и становятся практически ненаблюдаемыми. Их следы можно обнаружить только на производной  $(E_0^{-1})dE/dT$ , имеющей максимум в области  $T_N$ . Закаленный образец  $Q$  кобальтита  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , для которого значение  $x \leq 0.1$ , также обнаруживает только очень размытый максимум на производной (вставка на рис. 4). Характерно, что для стехиометрического  $\text{Dy}$ -кобальтита аномалия, соответствующая упорядочению в  $\text{Co}$ -подсистеме, существенно менее выражена и видна только на производной (рис. 4). Еще менее выраженной становится аномалия на кривых  $(E_0^{-1})dE/dT$  для закаленного образца  $Q$  (вставка на рис. 4). Для  $\text{Er}$ -кобальтита аномалия в области  $T_N$  близка по характеру и величине к наблюдаемой аномалии для  $\text{Y}$ -кобальтита. Таким образом, величина аномалии зависит как от отклонения от стехиометрии, так и от типа  $R3$ -иона.



**Рис. 4.** Температурная зависимость производной модуля Юнга  $(1/E_0)dE/dT$  для стехиометрических образцов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  с различными  $R3$ -ионами при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области магнитного фазового перехода (кривые  $1, 2$  —  $R = \text{Dy}$ ;  $1', 2'$  —  $R = \text{Y}$ ;  $1'', 2''$  —  $R = \text{Er}$ ). Кривые для различных  $R$  смещены по вертикальной оси на произвольную величину. На вставке показаны зависимости  $(1/E_0)dE/dT$  для закаленных образцов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с ионами  $\text{Dy}$  (кривые  $1, 2$ ) и  $\text{Y}$  (кривая  $1'$ ).



**Рис. 5.** Температурная зависимость внутреннего трения  $q^{-1}$  для отожженного  $A$  ( $x = 0$ , кривые 1, 2) и закаленного  $Q$  (кривые 1', 2') образцов  $DyBaCo_4O_{7+x}$  при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; номера кривых соответствуют последовательности термоциклирования). На вставке показаны зависимости  $q^{-1}(T)$  для отожженного  $A$  ( $x = 0$ , кривые 1, 2) и закаленного  $Q$  (кривые 1', 2') образцов  $YBaCo_4O_{7+x}$ .

Влияние нестехиометрии по кислороду на магнитные фазовые переходы в кобальтитах можно объяснить следующим образом. Искажение структуры стехиометрических образцов  $RBaCo_4O_{7+x}$  при структурном фазовом переходе приводит к снятию фрустраций, что способствует установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае магнитный фазовый переход четко выражен. Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, и фрустрации в системе сохраняются. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов.

Отличие между отожженным  $A$  и закаленным  $Q$  образцами  $Dy$ -кобальтита проявляется также на температурных зависимостях коэффициента внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  (рис. 5). Максимум поглощения для отожженного искаженного образца  $A$  наблюдается вблизи температуры магнитного фазового перехода  $T_N \sim 105$  К. Похожий максимум поглощения  $q^{-1}(T)$  наблюдается также для стехиометрического образца  $YBaCo_4O_7$  (вставка на рис. 5). Ранее было обнаружено, что этот максимум поглощения пропадает в сильно замещенных кобальтитах  $RBaCoZn_3O_7$  ( $R = Y, Dy, Ho, Er$ ) [20],

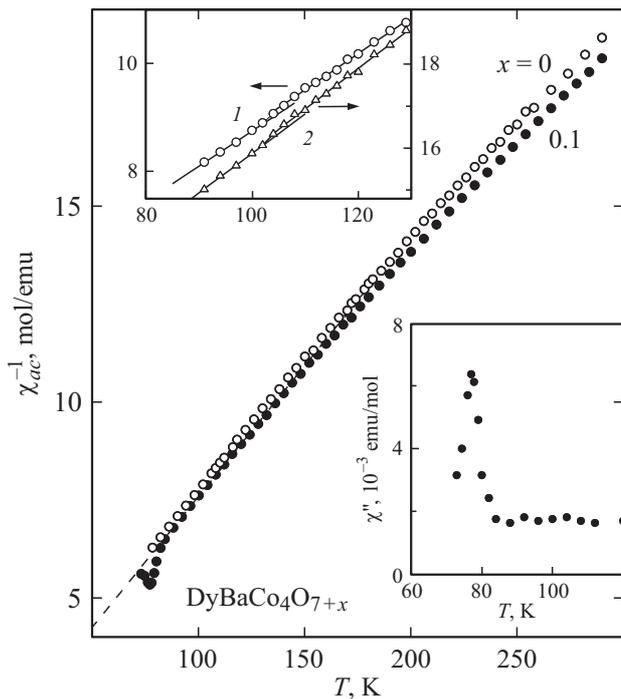
что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в кобальтовой подсистеме. Асимметричная форма максимума  $q^{-1}(T)$  для стехиометрического образца  $A$  позволяет предположить, что он состоит из двух широких пиков, один из которых, совпадает с температурой магнитного упорядочения в кобальтовой подсистеме. Действительно, опыт показывает, что внутреннее трение вблизи фазового перехода часто обнаруживает двойной максимум поглощения, один при температуре перехода, а второй при более низкой температуре, связанный, по-видимому, с релаксацией доменов. Для закаленных образцов  $Q$  максимум поглощения смещен в область более низких температур и чаще всего (как для закаленного  $Y$ -кобальтита) меньше по величине, то есть для этих образцов сохраняется только низкотемпературный максимум поглощения. Отметим дополнительно повышенное поглощение для закаленного образца  $Dy$ -кобальтита по сравнению с отожженным образцом  $A$  (или широкий максимум  $q^{-1}(T)$ ) в области  $T \sim 280$  К. Это может быть связано с дополнительной релаксацией неупорядоченных локальных искажений для этого образца в отсутствие структурного перехода (рис. 5).

Аналогичные закономерности в поведении коэффициента внутреннего трения в зависимости от искажения структуры и содержания кислорода ранее были обнаружены для отожженного стехиометрического и закаленного образцов  $YBaCo_4O_{7+x}$ . Для стехиометрического искаженного образца с  $x = 0$  имеется большой максимум, состоящий из двух, тогда как для закаленного образца с  $x \leq 0.1$  сохраняется только один низкотемпературный максимум (вставка на рис. 5).

Для кобальтитов  $RBaCo_4O_7$  с магнитными редкоземельными ионами  $Ho, Er$  температурные зависимости модуля Юнга и коэффициента внутреннего трения схожи с аналогичными зависимостями для  $YBaCo_4O_7$  [21]. Для искаженных и близких к стехиометрическим образцам на фоне монотонного изменения модуля Юнга в области фазового перехода  $T_N \sim 105$  К наблюдаются скачок  $\Delta E/E_0$  и соответственно максимум на производной  $(E_0^{-1})dE/dT$ . Величина скачка несколько варьируется для различных соединений  $RBaCo_4O_{7+x}$  и часто проявляется только на производной  $(E_0^{-1})dE/dT$ , которая имеет максимум, соответствующий магнитному фазовому переходу при  $T_N$ . Эти скачки сопровождаются большим максимумом на зависимости  $q^{-1}(T)$  при  $T_N$ . Схожесть упругих аномалий соединений  $RBaCo_4O_7$  с ионами  $Y, Ho, Er$  позволяет предположить, что основную роль в формировании магнитного поведения редкоземельных кобальтитов также играет кобальтовая подсистема.

### 3.3. Магнитные свойства

Для оценки взаимодействия кобальтовой и редкоземельной подсистем в  $DyBaCo_4O_{7+x}$  мы провели измерения начальной магнитной восприимчивости, а также



**Рис. 6.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}^{-1}$  отожженных стехиометрического ( $x = 0$ , светлые точки) и нестехиометрического ( $x = 0.1$ , темные точки) образцов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . На нижней вставке показана мнимая часть восприимчивости нестехиометрического образца. На верхней вставке показана обратная восприимчивость стехиометрических образцов с ионами Dy (левая ось, кривая 1) и Tm (правая ось, кривая 2) в области  $T_N$ .

намагниченности в импульсном магнитном поле. На рис. 6 приведено сравнение зависимостей  $\chi_{ac}^{-1}(T)$  для искаженного стехиометрического с  $x = 0$  (светлые точки) и неискаженного нестехиометрического с  $x = 0.1$  (темные точки) образцов. Видно, что в исследованной области температур восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса, а ее величины для двух соединений очень близки при  $T > 100$  К, что дает близкие значения парамагнитной температуры  $\theta = -14.4, -16.7$  К и эффективного момента  $\mu_{\text{eff}} = 10.9, 11.1 \mu_B$  для соединений с  $x = 0$  и  $0.1$  соответственно. Величина эффективного момента близка к значению для свободного иона  $\text{Dy}^{3+}$   $\mu_{\text{eff}} = 10.6 \mu_B$ . Заметное отличие наблюдается только при температурах ниже 80 К, где для нестехиометрического образца видны максимумы на зависимостях действительной  $\chi_{ac}(T)$ , и мнимой восприимчивости  $\chi''_{ac}(T)$  (нижняя вставка на рис. 6). Похожие аномалии восприимчивости наблюдались ранее в работе [22] при исследовании смешанной системы  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , где для соединения с  $x = 0$  также были обнаружены аномалия и максимум на кривых  $\chi(T)$  и  $\chi''_{ac}(T)$  соответственно. Учитывая способ получения образцов в работе [22] (закалка от высокой температуры), можно предполагать что, измерения проводились на нестехиометрическом

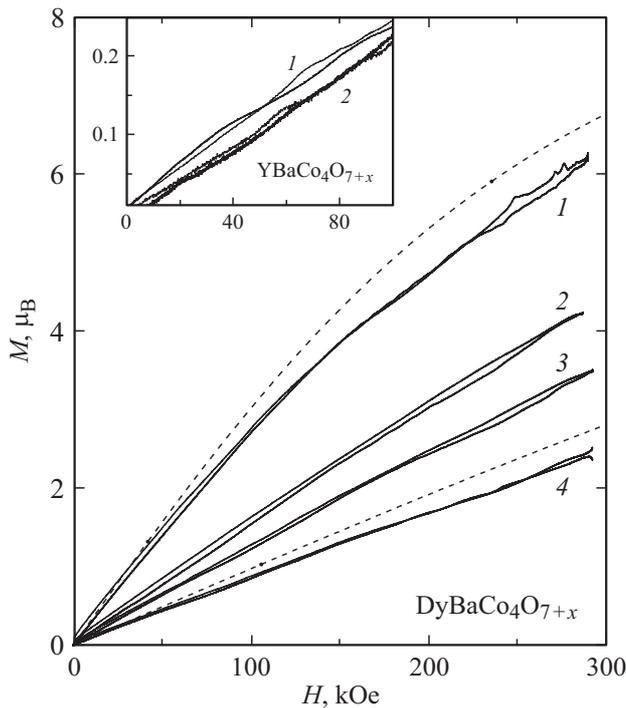
образце  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с  $x$  близком к 0.1. Такое поведение восприимчивости кобальтитов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  кажется неожиданным, поскольку выраженный магнитный переход ожидался, прежде всего, для стехиометрического образца с  $x = 0$ .

Остается открытым вопрос, почему на зависимости  $\chi_{ac}^{-1}(T)$  не обнаруживается аномалия и соответственно упорядочение в Co подсистеме при  $T_N \sim 105$  К. Мы определили начальную восприимчивость также из линейного участка кривых намагничивания  $M(H)$  в области  $T_N$ , где можно ожидать упорядочение кобальтовой подсистемы. Парамагнитная восприимчивость, полученная из кривых  $M(H)$ , следует закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой  $\theta = -14$  К, что свидетельствует о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия R–Co (верхняя вставка на рис. 6, кривая 1). На зависимости  $\chi^{-1}(T)$  можно предполагать наличие очень слабой аномалии при  $T \sim 105$  К, надежное определение которой, однако, ограничено нашими экспериментальными погрешностями. В кобальтите с ионом Tm, для которого относительный вклад в полную намагниченность от Co подсистемы несколько больше (магнитный момент иона Tm меньше), эта аномалия проявляется более отчетливо (рис. 6, кривая 2).

Объяснение такого поведения на наш взгляд может быть следующим. В соединениях  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с магнитными РЗ-ионами доминирующим является взаимодействие в кобальтовой подсистеме, а величина обменных интегралов при замене Y на магнитный ион Dy меняется, по-видимому, не сильно, поскольку параметры решетки и углы связи также меняются не сильно. Однако вклад в магнитный момент и восприимчивость от РЗ-подсистемы почти на порядок превышает вклад от Co-подсистемы. Поэтому отчетливую аномалию можно ожидать только, если при упорядочении возникает заметное эффективное поле на ионе Dy от Co-подсистемы. Это эффективное поле кроме обменного параметра  $J_{\text{Co-R}}$  может также зависеть от конкретной магнитной структуры упорядоченной Co-подсистемы, которая может меняться, например, за счет магнитной анизотропии.

В Y-кобальтите, как известно, ниже 80 К наблюдается второй магнитный фазовый переход типа спиновой переориентации, при котором меняется антиферромагнитная магнитная структура, по-видимому, из-за магнитной анизотропии. В соединениях с магнитными РЗ-ионами перехода типа спиновой переориентации ниже 80 К не наблюдали, хотя экспериментальные данные для РЗ-кобальтитов ограничены.

Исследование намагниченности в сильных магнитных полях для РЗ-кобальтитов, имеющих различные магнитные ионы, позволяет оценить вклад от отдельных подсистем. В соединении  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$  имеются две магнитные подсистемы, которые дают вклад в намагниченность и могут, вообще говоря, взаимодействовать. Y-кобальтит позволяет изучать вклад, связанный только с кобальтовой подсистемой.



**Рис. 7.** Намагниченность закаленного нестехиометрического образца  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при различных температурах (кривая 1 — 80 К, 2 — 110 К, 3 — 160 К, 4 — 260 К; пунктирные кривые — расчет по функции Бриллюэна). На вставке показана намагниченность закаленного нестехиометрического образца  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при различных температурах (кривая 1 — 80 К, 2 — 160 К).

Сравним намагниченность кобальтитов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  с немагнитным ионом Y и магнитным ионом Dy. Для соединения  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  намагниченность линейна, в поле 100 кОе не превышает  $0.3 \mu\text{B/mol}$  и мало меняется при увеличении температуры от 80 до 210 К (вставка на рис. 7). Исходя из электронных конфигураций для высоко спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в тетраэдрической координации и без учета орбитального вклада при параллельном упорядочении спиновых моментов трех ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\mu_i = 3 \mu\text{B/ион}$ ) и одного иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $\mu_i = 4 \mu\text{B/ион}$ ) для ферромагнитной конфигурации в сильном поле следует ожидать магнитного момента  $M_S = 13 \mu\text{B/mol}$ . Величина магнитного момента в сильном поле при низких температурах далека от этого значения, что указывает на наличие сильных антиферромагнитных взаимодействий между ионами Co.

В соединении  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$  при температуре 80 К и в поле 300 кОе намагниченность достигает  $\sim 6 \mu\text{B}$ , что более чем на порядок превышает вклад Co-подсистемы (рис. 7). При повышении температуры до 260 К намагниченность уменьшается приблизительно в три раза, что свидетельствует о практически парамагнитном поведении редкоземельной подсистемы. Действительно зависимости  $M(H)$  в области температур жидкого азота

достаточно хорошо описываются функцией Бриллюэна

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J},$$

где  $x = g_J \mu_B JH/kT$ , а полное квантовое число  $J$  и фактор Ланде  $g_J$  для свободного иона Dy принимают значения  $J = 15/2$  и  $g_J = 4/3$ . Более низкое экспериментальное значение намагниченности (даже без учета вклада Co-подсистемы) по сравнению с расчетным (пунктирные кривые на рис. 7) позволяют предположить наличие небольшого антиферромагнитного эффективного поля, действующего на R3-подсистему со стороны упорядоченной или подмагниченной Co-подсистемы. Магнитная восприимчивость, которая следует закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой  $\theta = -14$  К, также свидетельствует о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия R–Co (рис. 6).

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования структурных, упругих и магнитных свойств кобальтитов  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , приготовленных по различной технологии и отличающихся отклонением от стехиометрии. Для чистых R3-кобальтитов стехиометрического состава с различными R3-ионами наблюдаются структурные фазовые переходы, которые снимают фрустрации обменных взаимодействий. Поэтому стехиометрические образцы обнаруживают четкие магнитные фазовые переходы, сопровождаемые выраженными аномалиями физических свойств.

Наши исследования на образцах  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  показали, что уже при незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду (для  $x$  вблизи значения 0.1) искажение структуры пропадает. Из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода в решетке структура становится дефектной, что препятствует согласованному упорядочению локальных структурных искажений по всему образцу. В неискаженной гексагональной структуре фрустрации сохраняются, развитие дальнего магнитного порядка затрудняется, и аномалии упругих характеристик при магнитном фазовом переходе быстро размываются и пропадают.

Настоящие исследования выявили заметное отличие в поведении двух близких серий  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  и  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . Стехиометрический образец  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$  также обнаруживает искажение структуры при комнатной температуре, однако аномалия при  $T_N \approx 105$  К на зависимости упругого модуля  $\Delta E/E(T)$  выражена слабо и при незначительном отклонении от стехиометрии  $x \approx 0.1$  становятся ненаблюдаемыми. На зависимости  $\chi^{-1}(T)$  стехиометрического образца аномалия при  $T_N$  практически не наблюдается. Наоборот, на зависимости  $\chi^{-1}(T)$  нестехиометрического образца при этом обнаруживается выраженная аномалия в области  $T_{N2} \sim 70$  К, совпадающей с температурой спин-пере-

ориентационного перехода в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Такое поведение свидетельствует о слабой связи РЗ-подсистемы, которая остается парамагнитной при упорядочении Со-подсистемы. При наличии заметного обменного взаимодействия можно было бы ожидать возникновения эффективного обменного поля на РЗ-ионах при упорядочении Со-подсистемы и, более выраженных аномалий на зависимости  $\chi^{-1}(T)$ . Отметим, что магнитный РЗ-ион может сильно менять магнитную анизотропию, что может сказываться на магнитной структуре в Со-подсистеме и эффективном обменном поле на РЗ-ионе. Поскольку характер фазовых переходов и различные физические свойства в системе  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  в очень сильной степени зависят от искажения структуры, которое определяется избытком кислорода, представляет интерес дальнейшее исследование фазообразования и фазовой диаграммы этой системы при отклонении кислорода от стехиометрии.

## Список литературы

- [1] L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
- [2] P. Manuel, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
- [3] W. Schweika, M. Valldor, P. Lemmens. Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).
- [4] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, B. Raveau. Solid State Commun. **149**, 453 (2009).
- [5] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, B. Raveau. Phys. Rev. B **81**, 094417 (2010).
- [6] K. Singh, V. Caignaert, L.C. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, A. Maignan. Phys. Rev. B **86**, 024410 (2012).
- [7] E.A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D.J. Wilson L. Wiehl, W. Morgenroth, B. Winkler, M. Avdeev, R.B. Macquart, C.D. Ling. Phys. Rev. B **79**, 064109 (2009).
- [8] E.V. Tsipsis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, V.V. Kharton. J. Solid State Chem. **182**, 640 (2009).
- [9] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Смоленцев, В.С. Данилович, Н.В. Подберезская. ЖСХ **6**, 1108 (2008).
- [10] A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, P.W. Stephens. J. Solid State Chem. **179**, 1136 (2006).
- [11] D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. Phys. Rev. B **80**, 144107 (2009).
- [12] D.D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P.W. Stephens, H. Zheng, J.F. Mitchell, L.C. Chapon. Phys. Rev. B **83**, 094412 (2011).
- [13] M. Markina, A.N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Yeda. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1249 (2010).
- [14] M.J.R. Hoch, P.L. Kuhns, S. Yuan, T. Besara, J.B. Whalen, T. Siegrist, A.P. Reyes, J.S. Brooks, H. Zheng, J.F. Mitchell. Phys. Rev. B **87**, 064419 (2013).
- [15] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054707 (2006).
- [16] M. Valldor, Y. Sanders, W. Schweika. J. Phys.: Confer. Ser. **145**, 012076 (2009).
- [17] З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров. ЖЭТФ **153**, 782 (2018).
- [18] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров, Н.В. Подберезская. Неорган. материалы **49**, 668 (2013).
- [19] А.В. Алексеев, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров, Н.В. Подберезская, А.И. Смоленцев, А.Н. Шмаков. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 173 (2013).
- [20] З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева. ЖЭТФ **149**, 155 (2016).
- [21] Z.A. Kazei, V.V. Snegirev, A.A. Andreenko, L.P. Kozeeva, M.Y. Kameneva. Solid State Phenomena **233-234**, 145 (2015).
- [22] S.N. Panja, J. Kumar, S. Dengre, S. Nair. J. Phys.: Condens. Matter. **28**, 486001 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская