

# ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$

*Т. И. Арбузова, С. В. Наумов\*, С. В. Телегин*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 19 июня 2018 г.,  
после переработки 18 сентября 2018 г.  
Принята к публикации 19 сентября 2018 г.

Исследованы магнитные свойства поликристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $x \leq 0.1$ ,  $\delta \leq 0.14$ ) в температурной области  $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  в магнитных полях  $H \leq 90 \text{ кЭ}$ . Проведено сравнение зависимостей намагниченности  $M$  от температуры  $T$  и магнитного поля  $H$  для поликристаллов и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , в которых присутствуют только трехвалентные ионы кобальта. Показано, что в магнитоупорядоченной температурной области образцы являются ферримагнетиками, в которых антиферромагнитные взаимодействия между ближайшими ионами  $\text{Co}^{3+}$  с одинаковыми спинами конкурируют с ферромагнитным обменом. При понижении температуры сильное магнитное поле влияет на магнитный порядок. При  $T = 2 \text{ K}$  в полях  $H = 50\text{--}90 \text{ кЭ}$  все образцы проявляют свойства микромагнетизма. Наблюдаются сдвиг петель гистерезиса  $M(H)$  и большое различие значений намагниченности образца, охлажденного в магнитном поле,  $M(\text{FC})$ , и без поля,  $M(\text{ZFC})$ , из-за однонаправленной магнитной анизотропии. При этом отсутствует насыщение намагниченности. Полевые зависимости намагниченности, снятые в режиме CHUF (cooling and heating in unequal fields), указывают на метастабильное магнитное состояние. Вблизи  $T = 20\text{--}30 \text{ K}$  происходит характерный для микромагнетиков ориентационный переход и устанавливается сложная ферримагнитная структура. Основными причинами проявления свойств микромагнетизма в слоистых кобальтитах являются наличие магнитоактивных ионов  $\text{Co}^{3+}$  в состояниях с промежуточным и высоким спинами при низких температурах и структурные дефекты, которые влияют на обменное взаимодействие между ближайшими соседями. В качестве дефектов могут выступать также немагнитные ионы  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии.

DOI: 10.1134/S004445101903012X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$  (Ln — редкоземельные (РЗ) ионы,  $\delta = 0.5$ ) имеют слоистую кристаллическую структуру, обладают рядом интересных физических свойств и являются перспективным материалом для практического применения. Большое внимание в литературе уделялось изучению магнитных свойств слоистых кобальтитов с разным содержанием ионов кислорода. В составе  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии. Магнитный момент ионов  $\text{Co}^{3+}$  зависит от температуры и параметров элементарной ячейки [1–4]. При повышении температуры и уменьшении объе-

ма элементарной ячейки спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  изменяется от низкоспинового (low spin, LS,  $S = 0$ ) до промежуточного (intermediate spin, IS,  $S = 1$ ) и хундовского высокоспинового состояния (high spin, HS,  $S = 2$ ) [3]. Такие переходы могут влиять на магнитный порядок в  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ . Кроме ионов кобальта магнитным моментом могут обладать РЗ-ионы, что необходимо учитывать при изучении магнитных свойств двойных кобальтитов. При отклонениях концентрации кислорода от 5.5 часть ионов Co имеет валентность  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{4+}$ . Для ионов  $\text{Co}^{4+}$  характерно только спиновое состояние Хунда  $S = 5/2$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ). Ионы  $\text{Co}^{2+}$  могут находиться как в хундовском состоянии  $S = 3/2$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ), так и в промежуточном состоянии  $S = 1/2$  ( $t_{2g}^2 e_g^1$ ). В  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$  ионы  $\text{Co}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  мо-

\* E-mail: naumov@imp.uran.ru

гут взаимодействовать с ионами  $\text{Co}^{3+}$ , давать вклад в обменную энергию и влиять на магнитный порядок. Для ионов  $\text{Co}^{3+}$  сверхобмен между состояниями HS–O–HS и IS–O–IS является антиферромагнитным (АФМ), а между состояниями HS–O–HS и HS–O–IS — ферромагнитным (ФМ). Взаимодействия  $\text{Co}^{3+}$ –O– $\text{Co}^{2+}$  осуществляют АФМ-связь, а  $\text{Co}^{3+}$ –O– $\text{Co}^{4+}$  — ФМ-упорядочение спинов [1, 5].

В поликристаллах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$  в области  $T = 200\text{--}300$  К наблюдалось резкое увеличение намагниченности. Этот рост намагниченности в слабых магнитных полях часто объясняют вкладом ФМ-упорядоченных кластеров, внедренных в АФМ-матрицу, или скошенным АФМ-упорядочением [6–9]. Появление ФМ может быть обусловлено спиновыми переходами ионов  $\text{Co}^{3+}$  и увеличением числа ближайших пар  $\text{Co}^{3+}$ (HS)–O– $\text{Co}^{3+}$ (IS). Температуру Кюри  $T_C$  ФМ-кластеров находят по температуре максимума дифференциальной восприимчивости. Температуру Нееля  $T_N$  ряд авторов определяет по началу увеличения намагниченности или максимуму зависимости  $M(T)$ , полагая  $T_N = T_C$ . При отклонениях содержания кислорода от значения 5.5 максимум зависимости  $M(T)$  сдвигается в сторону более низких температур [10, 11]. Причинами понижения  $T_C$  могут быть изменения валентности ионов Co, а также расстояний и углов обменных связей.

Мы исследовали парамагнитные свойства кобальтитов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  и определили спиновые состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , которые влияют на характер обменных взаимодействий и магнитный порядок [12]. Данные по температурным зависимостям парамагнитной восприимчивости выше  $T = 300$  К указывают на ферромагнитное упорядочение ионов кобальта, при котором АФМ- и ФМ-подрешетки взаимодействуют друг с другом [13, 14]. Отметим, что в поликристалле и монокристалле состава  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  значения  $T_N > T_C$ . Следовательно, АФМ-взаимодействия сохраняются выше температуры ФМ-упорядочения.

Важный результат для понимания магнитного упорядочения в слоистых кобальтитах получен в работе [11]. Авторы показали, что в монокристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в области температур  $T = 200\text{--}300$  К в поле  $H = 100$  Э наблюдаются резкое увеличение намагниченности и анизотропия  $M(T)$  для различных кристаллографических направлений. Значение  $M(T)$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  в этой области температур существенно меньше соответствующих значений намагниченности для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ . Наблюдаемая в монокристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  магнитная анизотро-

пия вдоль кристаллографических осей может быть связана с тем, что спины магнитных ионов лежат в плоскости  $ab$  или близко к этому направлению. Симметрия кристаллической структуры слоистых кобальтитов не исключает возможности отклонения направлений спинов ионов Co от этой плоскости [15].

В данной работе поставлена задача изучить изменения магнитоупорядоченного состояния при понижении температуры  $T < 300$  К в зависимости от величины приложенного магнитного поля  $H \leq 90$  кЭ в поликристаллических образцах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  со структурными вакансиями и сравнить поведение зависимостей  $M(T, H)$  с аналогичными зависимостями для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  [16]. В отличие от поликристаллов, в монокристалле магнитное поле направлено вдоль направления [120]. При сравнении магнитных характеристик поликристаллов и монокристалла можно будет сделать определенные выводы о направлении спинового упорядочения ионов  $\text{Co}^{3+}$  относительно кристаллографических осей. Исследованные образцы содержат практически только ионы  $\text{Co}^{3+}$ . Они имеют разное число вакансий в кобальтовой и кислородной подрешетках, что позволит выявить влияние структурных дефектов на магнитный порядок в слоистых кобальтитах.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические образцы  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ ) были синтезированы методом Печини [17]. Методика синтеза образцов и их структурные характеристики описаны в работе [18]. Монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$  был выращен методом бестигельной зонной плавки на установке УРН-2-3П. Рост кристалла осуществлялся со скоростью 5 мм/ч в потоке воздуха. Методика выращивания монокристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  и их детальные физико-химические характеристики опубликованы нами в работе [19]. Элементный анализ образцов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Абсолютное содержание кислорода в исследуемых образцах было определено методом прямого восстановления водородом до исходных оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , BaO и металлического кобальта.

Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгенографических исследований, проведенных на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CrK}_\alpha$ ), осуществлялись с использованием программного

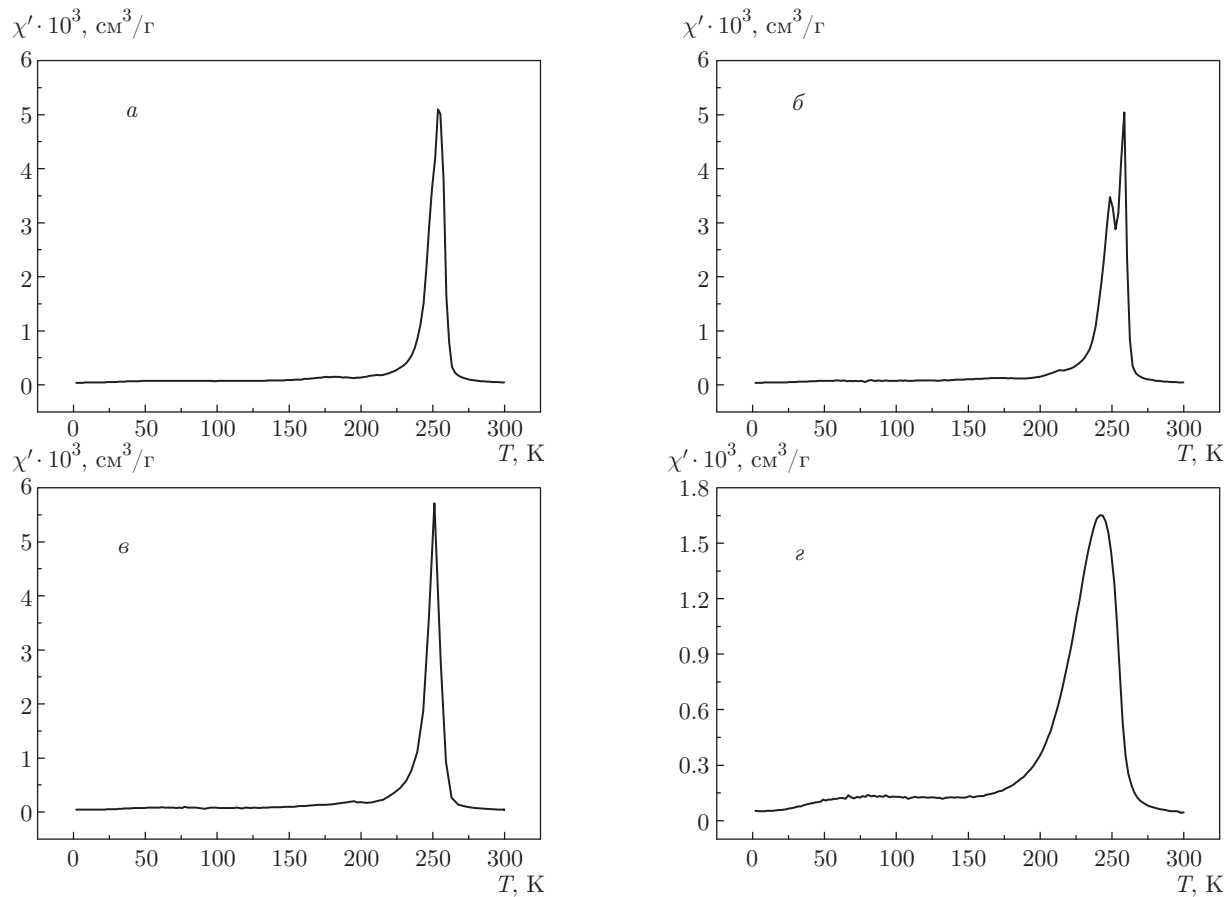


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'$  в поле  $H = 4$  Э для размагниченного состояния поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$  (б),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (г)

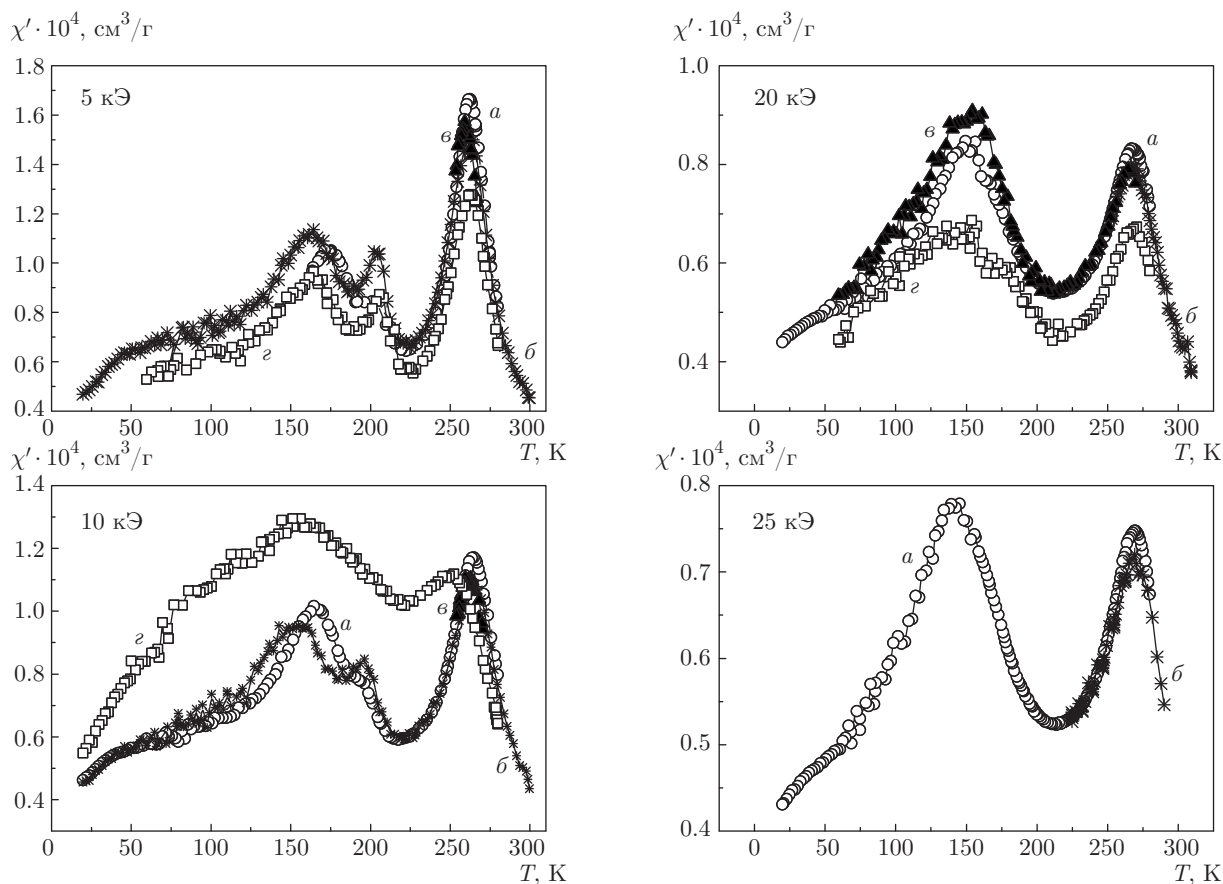
пакета PowderCell 2.3 [20]. Все образцы обладают орторомбической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}m$ , №47). Магнитные исследования проведены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на магнитометре MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN). Дифференциальная восприимчивость  $\chi'$  измерялась в температурном интервале 2–300 К с частотой переменного магнитного поля  $f = 80$  Гц и амплитудным значением  $H = 4$  Э.

### 3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

На рис. 1 представлены температурные зависимости дифференциальной восприимчивости  $\chi'(T)$  для размагниченного состояния поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ .

Видно, что в поликристаллах с разным числом вакансий положение максимума  $\chi'$ , по которому обычно оценивают значение температуры Кюри ФМ-составляющей намагниченности, находится в узком интервале  $T_C = 251\text{--}257$  К. Отрицательное значение асимптотической температуры Кюри  $T_a$  и гиперболический вид температурной зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi$  в парамагнитной области температур указывают на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{3+}$  [12, 14]. Слабое различие значений  $T_C$  и намагниченности  $M \sim \chi'(H)H$  в поликристаллах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  может быть связано с близким числом ФМ-пар ионов  $\text{Co}^{3+}$  IS–O–HS в малых магнитных полях в этой области температур.

Представляет интерес сравнить значения  $T_C$  и  $\chi'$  для поликристалла и монокристалла одинакового состава  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ . На рис. 1 видно, что монокристалл имеет более низкое значение  $\chi'$  вблизи  $T_C = 242$  К. При этом температурная область при-



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'$  для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$  (б),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (г), охлажденных в полях  $H = 5, 10, 20, 25$  кЭ (режим FC)

сутствия ФМ-составляющей намагниченности в монокристалле более широкая по сравнению с поликристаллами [16]. Эти образцы имеют одинаковое число ионов  $\text{Co}^{3+}$  и структурных вакансий, поэтому причиной наблюдаемых различий их магнитных свойств может быть направление магнитных моментов. По-видимому, спины ионов  $\text{Co}^{3+}$  лежат в плоскости  $ab$  под определенным углом к осям  $a$  и  $b$ . В работе [21] показано, что намагниченность монокристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в поле  $H = 1$  кЭ для направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  существенно меньше, чем для направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ . Малое значение намагниченности в монокристалле  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  по сравнению с поликристаллами может быть связано с тем, что угол между осью  $b$  и направлением спинов меньше соответствующего угла по отношению к оси  $a$ . Симметрия кристаллической решетки не исключает возможности неколлинеарного упорядочения магнитных моментов [9, 21, 22].

При охлаждении образцов в магнитном поле (FC) вид зависимостей  $\chi'(T)$  существенно изменяется. На рис. 2 представлены температурные зависимости дифференциальной восприимчивости  $\chi'(T)$  для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , охлажденных в полях  $H = 5, 10, 20, 25$  кЭ (режим FC). В области  $T = 150\text{--}180$  К появляется второй максимум  $\chi'$ , интенсивность которого возрастает при увеличении приложенного поля по сравнению с величиной  $\chi'$  вблизи  $T_C$ . Наблюдаемое поведение  $\chi'(T)$  указывает на появление ФМ-составляющей намагниченности при более низких температурах по сравнению с режимом ZFC (см. рис. 1). Увеличение поля FC приводит к небольшому смещению максимума  $\chi'$  в области  $T \approx 250$  К в сторону более высоких температур.

При увеличении числа вакансий в кобальтовых подрешетках магнитное поле влияет на величину  $\chi'$  вблизи  $T_C$ . В таблице представлены значения диф-

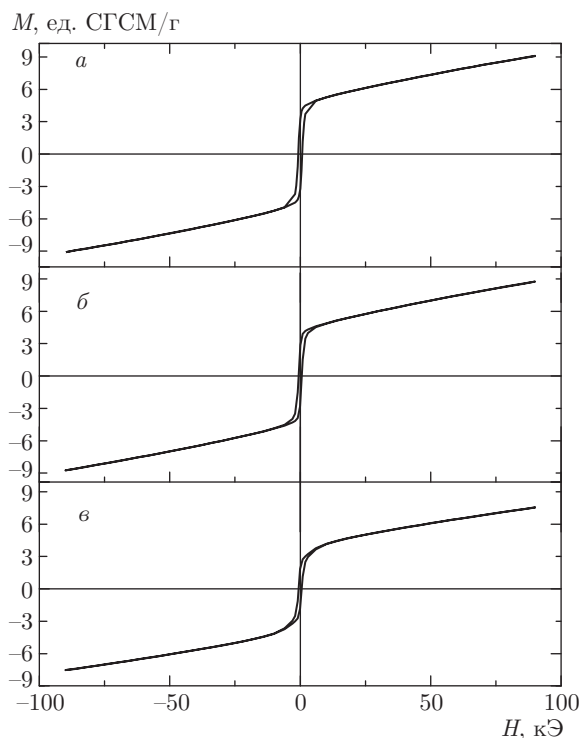
**Таблица.** Значения  $\chi'$  при  $T_C$  для поликристаллов и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  в различных магнитных полях

Состав	$\chi' \cdot 10^6, \text{см}^3/\text{г}$	
	$H = 5 \text{ кЭ}$	$H = 20 \text{ кЭ}$
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$	117	82
$\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$	150	78
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$	170	75
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , монокристалл	127	67

ференциальной восприимчивости при  $T_C$  для поликристаллов и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ . Из таблицы видно, что  $\chi'$  в поле  $H = 5 \text{ кЭ}$  увеличивается, а в поле  $H = 20 \text{ кЭ}$  незначительно уменьшается при увеличении числа вакансий Co. Это указывает на нелинейную зависимость намагниченности от  $H$  и на присутствие ФМ-взаимодействий.

Смещение максимального значения  $\chi'$  в области  $T \approx 250 \text{ К}$  может быть связано с сохранением ближнего магнитного порядка при увеличении  $H$  (см. рис. 2). Уменьшение максимального значения  $\chi'(H)$  при увеличении магнитного поля в режиме FC вблизи  $T_C$  может быть вызвано как изменением числа обменосвязанных ФМ- и АФМ-пар за счет спиновых переходов ионов  $\text{Co}^{3+}$ , так и неколлинеарным ферримагнитным упорядочением и изменением проекции магнитных моментов на направление приложенного поля. Противоположная тенденция смещения максимума  $\chi'$  наблюдается в области  $T \approx 150\text{--}170 \text{ К}$ . Увеличение поля приводит к понижению этой температуры. Максимальные значения восприимчивости уменьшаются при увеличении  $H$  подобно изменению  $\chi'(H)$  вблизи  $T \approx 250 \text{ К}$ . Это указывает на то, что область присутствия ФМ-взаимодействий расширяется под действием внешнего поля. Основными причинами наблюдаемого поведения  $\chi'(T)$  могут быть изменения магнитного порядка из-за поворота направления магнитного момента в ФМ- и АФМ-подрешетках и спиновые переходы ионов  $\text{Co}^{3+}$  под действием магнитного поля.

Сравнение зависимостей  $\chi'(T)$  для поликристалла и монокристалла одинакового состава  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  показало, что направление внешнего магнитного поля в режиме FC влияет на магнитное состояние кобальтитов. В монокристалле, в котором поле  $H = 10 \text{ кЭ}$  направлено вдоль



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности (ZFC) при  $T = 210 \text{ К}$  для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (б) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в)

выделенного направления, максимум намагниченности  $M \sim \chi'H$  вблизи  $T = 150 \text{ К}$  смещается в сторону низких температур. При этом в области  $T_C$  намагниченность значительно превышает соответствующие значения  $M(T)$  для поликристалла. Можно предположить, что направление спинов ионов  $\text{Co}^{3+}$  расположено в плоскости  $ab$ . Это обеспечивает большую величину проекции магнитного момента на направление поля. Подтверждением изменения магнитного упорядочения в области  $T < T_C$  могут служить полевые зависимости намагниченности.

#### 4. ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Полевые зависимости намагниченности вблизи  $T_C$  имеют вид, характерный для ферро- или ферримагнетиков. На рис. 3 представлены петли гистерезиса в режиме ZFC при  $T = 210 \text{ К}$  для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ . В полях  $H < 10 \text{ кЭ}$  процесс намагничивания происходит за счет смещения

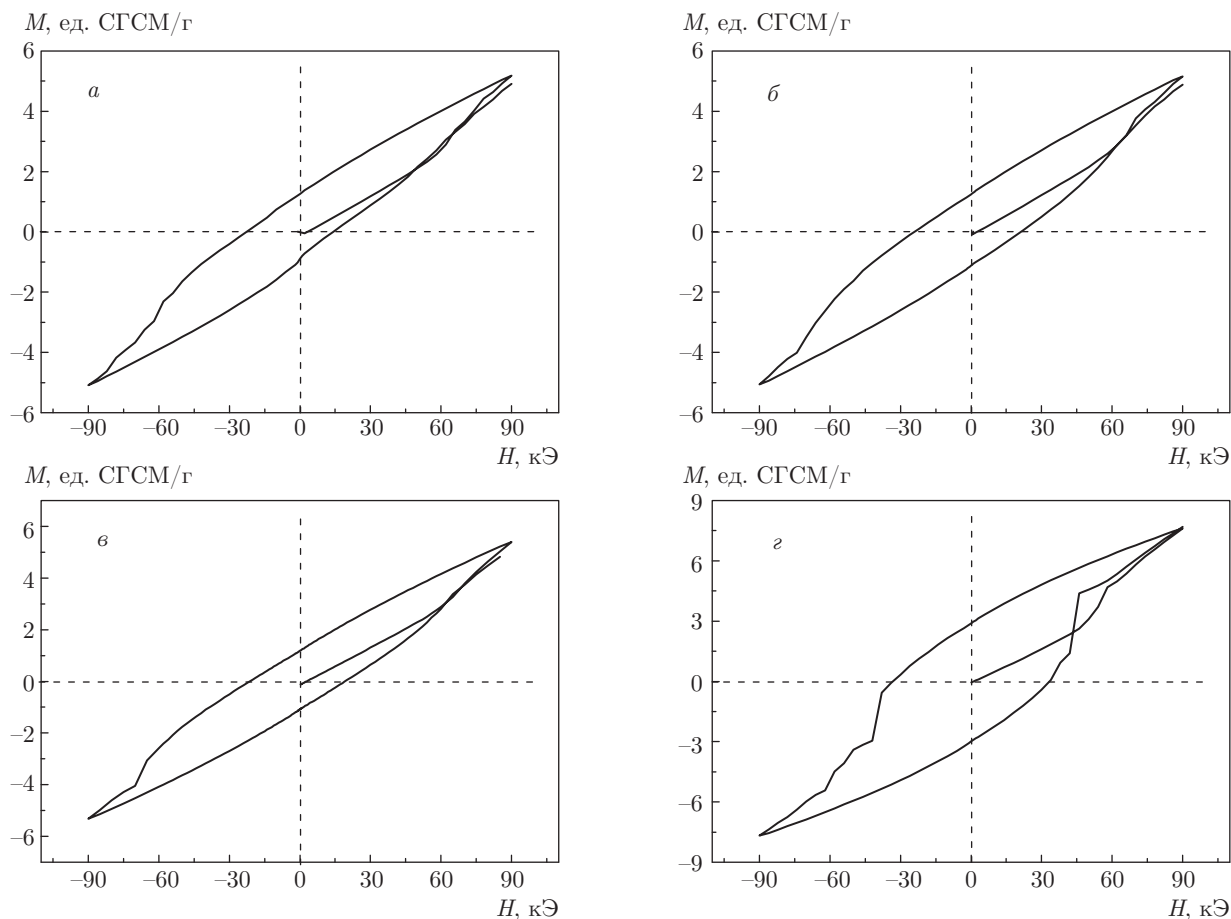


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности (ZFC) поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$  (б),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (г) при  $T = 2$  К

доменных границ и поворота вектора намагничивания. В области  $H = 10\text{--}90$  кЭ наблюдается парапроцесс. Следует отметить, что намагниченность не достигает насыщения даже в поле  $H = 90$  кЭ. На рис. 3 видно, что наличие структурных дефектов и направление внешнего поля не оказывают сильного влияния на вид зависимости  $M(H)$ . Качественно подобные петли гистерезиса намагниченности наблюдались при  $T = 170$  К, однако парапроцесс начинался в более высоких полях  $H \geq 50$  кЭ.

При низких температурах вид петель гистерезиса намагниченности в режиме ZFC существенно изменяется. На рис. 4 представлены зависимости  $M(H)$  при  $T = 2$  К для поликристаллов и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ . Отметим особенности этих зависимостей. Петли гистерезиса являются широкими и сдвинутыми относительно  $H = 0$ . Гистерезис  $M(H)$  наблюдается даже при  $H = 90$  кЭ. В полях  $H > 45$  кЭ значения на основной кривой намаг-

ниченности ниже соответствующих значений  $M(H)$  при изменении поля  $-H \rightarrow 0 \rightarrow H$ . Для полного цикла изменения магнитного поля,  $0 \rightarrow H \rightarrow 0 \rightarrow -H \rightarrow 0 \rightarrow H$  значения намагниченности в поликристаллах различаются. Это указывает на метастабильное состояние магнитной системы в сильных магнитных полях при низких температурах.

Особенности петель гистерезиса намагниченности, не характерные для коллинеарных ферро- и ферримагнетиков, проявляются также в режиме FC. На рис. 5 и 6 представлены полевые зависимости намагниченности для образцов, охлажденных в магнитном поле  $H = 90$  кЭ до температур  $T = 100$  К и  $T = 30$  К. Видно, что ширина петли при  $H > 50$  кЭ превосходит ширину петли  $M(H)$  в меньших полях. При понижении температуры эта разница увеличивается независимо от количества структурных дефектов и направления магнитного поля относительно кристаллографических осей.

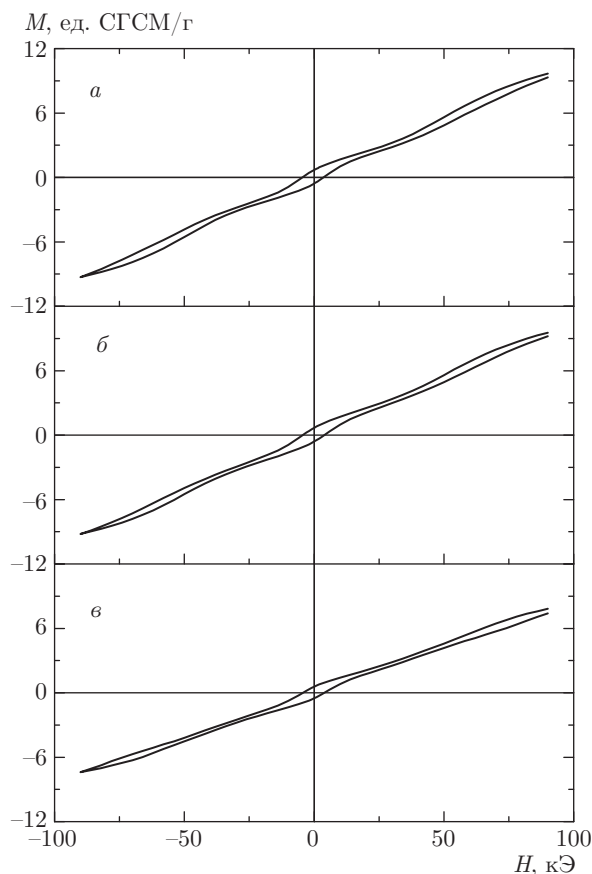


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности (FC) при  $T = 100$  К для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (б) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в)

Наиболее ярко особенности процессов намагничивания проявляются при 2 К. На рис. 7 представлены петли гистерезиса  $M(H)$  в режиме FC при  $H = 90$  кЭ для поликристаллов и монокристалла. Во всех образцах наблюдается сдвиг петли гистерезиса. При этом наиболее сильно он проявляется в стехиометрическом составе. В поле  $H = 90$  кЭ намагниченности в начале цикла и в его конце сильно различаются. На рис. 8 для сравнения представлены температурные зависимости намагниченности наших образцов, охлажденных до  $T = 2$  К в режимах без поля (ZFC) и в магнитном поле  $H = 90$  кЭ (FC). Во всех образцах максимум намагниченности вблизи  $T_C$  отсутствует. Максимум  $M(T)$  в поликристаллах расположен вблизи  $T = 150$  К, а в монокристалле — при более низкой температуре  $T \approx 123$  К. При этом в области  $T = 200$ – $300$  К намагниченность всех образцов почти одинакова.

При понижении температуры наблюдается уменьшение значений намагниченности, что ха-

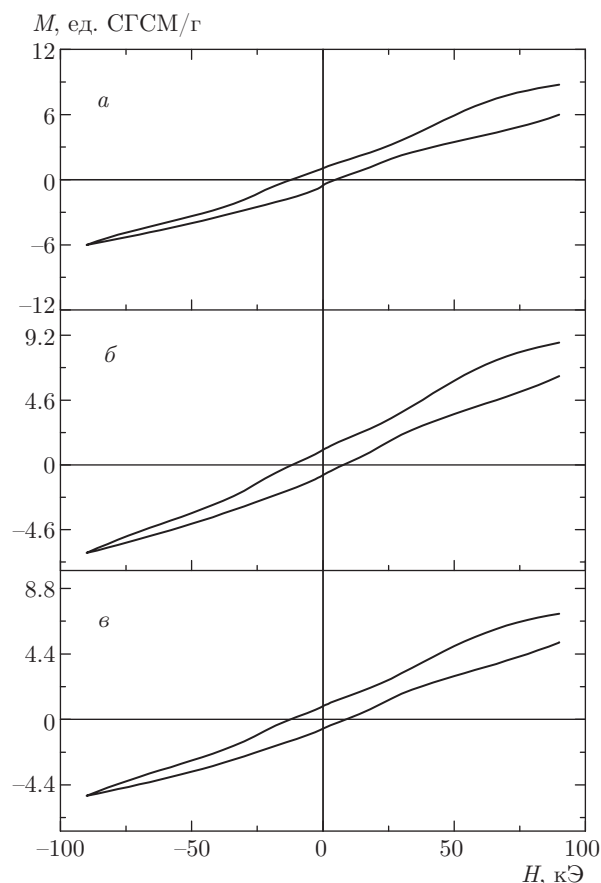


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности (FC) при  $T = 30$  К для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (б) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в)

рактерно для ферримагнетиков с разной температурной зависимостью намагниченности магнитных подрешеток [13]. Отметим, что во всех поликристаллах с разным числом структурных дефектов значения намагниченности для режимов ZFC и FC близки. Это может указывать на одинаковое число обменносвязанных магнитных моментов. В монокристалле соответствующие значения  $M(T)$  в температурной области  $T < 200$  К заметно выше, что может быть связано с направлением внешнего поля относительно кристаллографических осей и магнитных моментов ионов Co.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ

В работах по слоистым кобальтатам  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$  на основе температурных зависимостей дифференциальной восприимчивости  $\chi'$  и намагниченности  $M(H)$  в магнитных полях  $H < 40$  кЭ ряд авторов полагает, что их магнитная

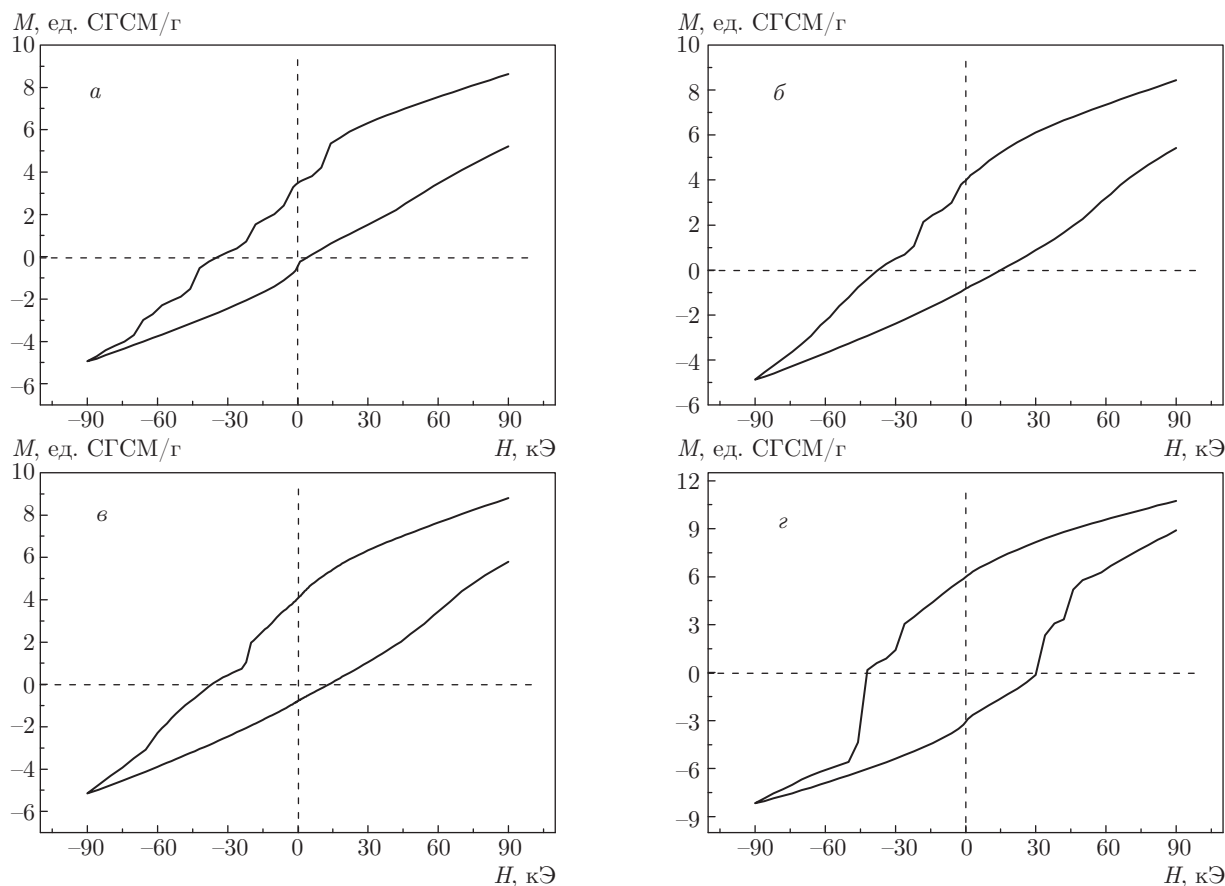


Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности (FC) при  $T = 2$  К для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$  (б),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (г)

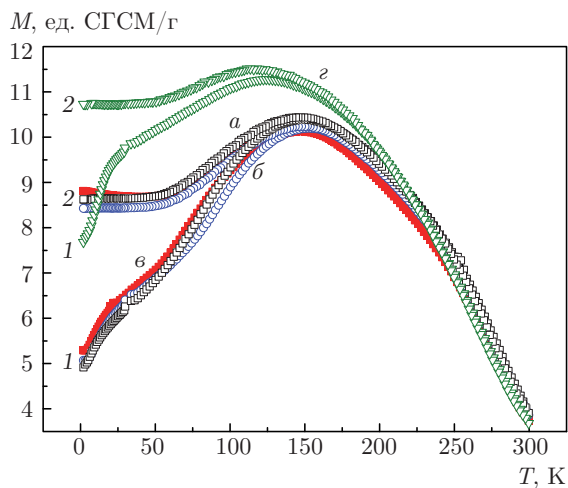


Рис. 8. (В цвете онлайн) Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле  $H = 90$  кЭ, снятые в режимах ZFC (1) и FC (2) для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (а),  $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{O}_{5.40}$  (б),  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (в) и монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (г)

система в области  $T < 180$  К является антиферромагнитной. В интервале  $T = 180\text{--}300$  К появляются ФМ-поляроны, внедренные в АФМ-матрицу, что приводит к резкому увеличению намагниченности. В наших поликристаллах магнитный порядок определяется обменными взаимодействиями между ионами  $\text{Co}^{3+}$ . Парамагнитные ионы  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T = 0$  К не имеют магнитного момента, однако при повышении температуры за счет тепловых возбуждений Ван Флека магнитный момент  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T \leq 200$  К нелинейно возрастает до  $\mu_{eff} = 3.15\mu_B$  [23]. Представленные нами экспериментальные данные по магнитным свойствам поликристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  указывают на присутствие АФМ- и ФМ-взаимодействий ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Данные по температурным зависимостям парамагнитной восприимчивости и отрицательные значения асимптотической температуры Кюри  $T_a$  подтверждают ферримагнитное упорядочение магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{3+}$  [12, 24]. В температурной области



$T = 100\text{--}240$  К в слабых магнитных полях поликристаллы имеют петли гистерезиса намагниченности, характерные для обычных ферромагнетиков, содержащих взаимодействующие между собой ФМ- и АФМ-подрешетки (см. рис. 3 и 5). ФМ- и АФМ-взаимодействия между ближайшими магнитными моментами связаны с присутствием всех трех спиновых состояний в области  $T = 2\text{--}300$  К. Соотношения числа IS- и HS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  при понижении температуры изменяются, что приводит к изменению вкладов обменных АФМ- и ФМ-взаимодействий. Эта особенность отличает слоистые кобальтиты от обычных ферромагнетиков, в которых число магнитных ионов и их магнитный момент не зависят от температуры.

Представленные в данной работе и в работе [24] экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии магнитного поля на магнитный порядок при низких температурах. Наблюдаемые магнитные свойства кобальтитов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  при низких температурах в сильных магнитных полях можно объяснить состоянием микромагнетизма [25–27]. Термин «микромагнетизм» был введен Бекком [28, 29] для магнетиков с различными видами (ФМ и АФМ) обменных взаимодействий. Микромагнетики представляют собой систему взаимодействующих магнитных кластеров и отдельных спинов. В них существует фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Магнитные кластеры присутствуют также в кластерных стеклах, поэтому в микромагнетиках и кластерных стеклах наблюдается ряд подобных магнитных свойств, например, смещение петли гистерезиса намагниченности, для которого необходимо присутствие ФМ-кластеров, а не отдельных спинов в спин-стекольном состоянии. Внутри кластеров магнитные моменты ионов жестко связаны между собой близкоддействующим обменным взаимодействием. Для состояния спинового стекла характерно стабильное направление спинов со случайной ориентацией ниже температуры замораживания  $T_f$  [30].

В микромагнетиках и кластерных стеклах при понижении температуры возникает сложная магнитная структура с замороженным направлением магнитного момента кластеров, а не отдельных спинов. Магнитные системы, содержащие АФМ- и ФМ-кластеры, при высоких температурах имеют малую величину магнитной анизотропии и обладают свойствами обычных ферромагнетиков. При охлаждении образцов анизотропия АФМ-кластеров сильно возрастает. Необходимы очень сильные магнитные поля, чтобы намагнитить микрообласти, по-

этому в кластерном стекле спиновые ориентационные переходы при низких температурах не наблюдаются [26].

При понижении температуры в слоистых кобальтитах увеличивается вклад АФМ-взаимодействий за счет спиновых переходов HS  $\rightarrow$  IS ионов  $\text{Co}^{3+}$  и изменения числа АФМ-пар. Большая разница значений намагниченности при  $T = 2$  К, полученная в режимах ZFC и FC в поле  $H = 90$  кЭ, может быть связана с резким ростом величины обменной анизотропии АФМ-части образцов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  при низких температурах. Это свойство характерно также для кластерного стекла. Отметим, что состояния микромагнетизма и кластерного стекла имеют ряд подобных магнитных особенностей: большое различие значений  $M(\text{ZFC})$  и  $M(\text{FC})$  при низких температурах в сильных магнитных полях, сдвиг петель гистерезиса намагниченности, сохранение гистерезисных явлений намагниченности и отсутствие насыщения  $M(H)$  даже в сильных полях.

Необратимые изменения намагниченности при полном цикле перемагничивания указывают на метастабильное состояние и фрустрацию обменных связей. Состояния микромагнетизма и кластерного стекла имеют также ряд различий. В микромагнетиках ниже температуры фазового перехода  $T_C$  (ферромагнитный порядок–парамагнетизм) ФМ- и АФМ-подрешетки взаимодействуют друг с другом. Такие соединения имеют полевые и температурные зависимости намагниченности, типичные для обычных ферромагнетиков. Состояние микромагнетизма в ферромагнетиках реализуется при низких температурах в сильных магнитных полях. В микромагнетиках ФМ-подрешетки (кластеры) под действием магнитного поля перестраиваются из-за сильного роста магнитной анизотропии. Этот рост приводит к появлению одноосной анизотропии намагниченности [31].

Одноосная магнитная анизотропия обнаружена как в монокристаллах, так и в поликристаллах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  [32]. Одноосная магнитокристаллическая анизотропия стремится установить намагниченность образца по всему объему только в направлении магнитного поля, приложенного при охлаждении, см. стр. 9 и 99 в работе [26]. Большая энергия анизотропии АФМ-упорядоченных магнитных моментов не приводит к изменению их направления. Изменяется направление ФМ-упорядоченных магнитных моментов, что проявляется в смещении петель гистерезиса влево. Для переориентации направления спинов требуются сильные магнитные поля.

Из-за сильного роста энергии магнитной анизотропии при низких температурах упорядоченные спины изменяют свое направление и подстраиваются под направление АФМ-упорядоченных магнитных моментов. В сильных магнитных полях в микромагнетиках происходит ориентационный переход и создается сложная неколлинеарная магнитная структура. Экспериментальные температурные зависимости намагниченности поликристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  подтверждают перестройку магнитного порядка. В кластерных стеклах ориентационный переход отсутствует, так как ниже  $T_f$  все спины заморожены.

В стехиометрических составах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  магнитные свойства в области  $T = 180\text{--}260$  К объясняли присутствием ФМ-кластеров в АФМ-матрице, а ниже  $T = 180$  К — АФМ-упорядочением ионов  $\text{Co}^{3+}$  [6, 8, 9, 33]. Однако в слоистых кобальтатах за счет отклонений от стехиометрического состава или легирования ниже этой температуры наблюдали петли гистерезиса намагниченности, что характерно для ФМ-компоненты  $M(H)$ . Например, в  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $A = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}; x < 0.15$ ) петли гистерезиса  $M(H)$  в полях  $H = 3\text{--}7$  кЭ ниже  $T = 180$  К имели нелинейный вид, что указывает на сохранение ФМ-кластеров до более низких температур [34–39]. Следует отметить, что температурные зависимости намагниченности легированных слоистых кобальтитов, снятые в режиме СНУФ, имеют вид, подобный зависимостям  $M(T)$  для наших поликристаллов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ . Это указывает на необратимый характер процессов намагничивания.

Магнитные свойства ниже  $T = 240\text{--}260$  К в легированных кобальтатах со структурными искажениями часто объясняют состоянием кластерного стекла. В отличие от спинового стекла, в кластерном стекле в магнитном поле замораживается направление не только отдельных спинов, но и ФМ-кластеров. Состояние кластерного стекла типично для концентрированных сплавов  $3d$ -переходных элементов и благородных металлов Au, Ag. Для них характерны максимум динамической восприимчивости вблизи температуры замерзания и сдвиг положения  $T_f$  при изменении частоты переменного поля. Однако в наших образцах и в работах других авторов по магнитным свойствам кобальтитов  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  сдвиг положения максимума  $\chi'(T)$  не наблюдается. Ниже  $T_f$  направление магнитных моментов ФМ-кластеров и отдельных спинов является замороженным и не изменяется при понижении температуры. При этом магнитные моменты в кластерах и в матрице не взаимодейству-

ют друг с другом. Поэтому в кластерных стеклах отсутствует дальний магнитный порядок. Ниже  $T_f$  система переходит из парамагнитного состояния в состояние кластерного стекла.

Состояние кластерного стекла наблюдали в магнитных полупроводниках со структурой перовскита: в легированных манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  и кобальтатах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2\text{--}0.5$ ). Отметим, что в этих перовскитах, так же как и в слоистых кобальтатах, при легировании появляются  $3d$ -ионы Mn и Co с другой валентностью и, соответственно, с другим магнитным моментом. Этот фактор влияет на вид обменных взаимодействий и их величину. В манганитах при понижении температуры магнитный момент ионов Mn остается постоянным, а в кобальтатах магнитный момент ионов  $\text{Co}^{3+}$  изменяется аналогично  $\text{LaCoO}_3$  [3].

В работе [40] представлена магнитная фазовая диаграмма для легированной системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ). Показано, что в составах с  $x = 0.18\text{--}0.5$  в области  $T = 100\text{--}250$  К реализуется состояние кластерного стекла. В них наблюдается большое различие между значениями  $M(\text{FC})$  и  $M(\text{ZFC})$ . Дальний магнитный порядок в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  отсутствует. Спин-стекловое и спин-кластерное состояния в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  объясняют фрустрацией конкурирующих АФМ- и ФМ-взаимодействий между  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ .

В наших нестехиометрических поликристаллах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  валентность ионов кобальта —  $\text{Co}^{3+}$ , но изменяется их спиновое состояние, что приводит при понижении температуры к изменению соотношения ФМ- и АФМ-вкладов в полную величину обменных взаимодействий. Это различие может влиять на реализацию состояний кластерного стекла или микромагнетизма в манганитах и кобальтатах, которые при температуре ниже 360 К имеют полупроводниковый характер проводимости [1, 6].

Обменное взаимодействие осуществляется за счет механизма сверхобмена Гуденафа между ближайшими спинами Co–O–Co и зависит от расстояния и углов связей. Наличие структурных дефектов приводит к нарушению обменных связей и изменению соотношения АФМ- и ФМ-вкладов. Следует отметить, что поликристалл  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  не имеет структурных нарушений, однако показывает качественно подобные температурные зависимости  $M(T)$ , снятые в режиме СНУФ (см. рис. 8). В этом составе причиной реализации состояния микромагнетизма при низких температурах может являться присутствие LS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Немагнитные ионы  $\text{Co}^{3+}$  нарушают обменные связи между

ближайшими спинами и действуют как структурные дефекты. Известно, что при  $T = 2$  К четвертая часть от общего числа ионов  $\text{Co}^{3+}$  находится в октаэдрическом окружении в немагнитном LS-состоянии [41, 42].

В кобальтитах на спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  оказывают влияние не только температура и объем кристаллической решетки, но и величина магнитного поля. В работах [43, 44] показано, что в полях  $H = 10, 20, 33$  кЭ монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  в области  $T = 130\text{--}250$  К имеет линейную температурную зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi$ , следовательно, выполняется закон Кюри–Вейсса с асимптотической температурой  $T_a = -250$  К. В области  $T = 80\text{--}100$  К наблюдается максимум намагниченности  $M(T)$ . При этом значения восприимчивости не зависят от величины  $H$ , что указывает на стабильное спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В области  $T = 30\text{--}120$  К обнаружен переход из диамагнитного в парамагнитное состояние. При низких температурах  $T < 25$  К увеличение значений  $\chi$  и их зависимость от магнитного поля связаны с изменением спинового состояния ионов Co. Данные по неупругому нейтронному рассеянию указывают на то, что в  $\text{LaCoO}_3$  в сильных магнитных полях вместо статических АФМ- и ФМ-порядков устанавливается динамическое упорядочение с корреляциями во всех направлениях [44]. В области  $T = 75\text{--}100$  К в полях  $H = 10\text{--}33$  кЭ наблюдался максимум восприимчивости  $\chi = M/H$ . В слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  в поле  $H = 90$  кЭ также наблюдался широкий максимум намагниченности вблизи  $T = 120\text{--}150$  К, который мы связываем со спиновыми переходами  $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$  и изменением соотношения АФМ- и ФМ-взаимодействий.

На основе магнитных измерений мы полагаем, что в исследованных кобальтитах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  при низких температурах в сильных магнитных полях ( $H > 50$  кЭ) реализуется состояние микромагнетизма. В слабых магнитных полях эти кобальтиты проявляют свойства обычных ферримагнетиков, в которых вблизи  $T = 240\text{--}250$  К происходит магнитный переход из ферримагнитного в парамагнитное состояние. Отметим, что увеличение структурных дефектов в  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  приводит к сохранению АФМ-взаимодействий  $\text{IS-O-IS}$  и  $\text{HS-O-HS}$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  до более высоких температур, когда  $T_N > T_C$  [12]. Ранее мы указывали на различие свойств микромагнетизма и кластерного стекла. В кластерных стеклах при  $T_f$  происходит переход беспорядок–беспорядок с замороженными направлениями кластеров и отдельных спинов. В микто-

магнетиках при низких температурах под действием сильного магнитного поля направление спинов в кластерах может изменяться.

Существенным признаком микромагнетизма является большое различие значений намагниченности  $M(\text{ZFC})$  и  $M(\text{FC})$  в полях  $H = 90$  кЭ. Это различие возникает из-за однонаправленной магнитной анизотропии, которая стремится установить намагниченность по всему объему при охлаждении в направлении магнитного поля. Под действием внешних факторов (температура, сильное магнитное поле) происходит спиновый ориентационный переход [26] из-за изменения направления легкой оси намагниченности ФМ-упорядоченных подрешеток ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В кластерных стеклах ориентационный переход ниже  $T_f$  отсутствует, так как направления магнитных моментов в ФМ-кластерах и отдельных спинов являются замороженными и они не взаимодействуют друг с другом. Отметим, что в сильных магнитных полях при низких температурах в легированных перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  реализуется состояние кластерного стекла, а в слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  — микромагнетизм. Основной причиной этого различия является то, что в  $\text{LaCoO}_3$  все ионы  $\text{Co}^{3+}$  при низких температурах  $T < 90$  К имеют LS-состояние и, соответственно, система является диамагнитной. При повышении температуры и магнитного поля возникают IS- и HS-состояния, что может способствовать образованию кластеров в парамагнитной матрице. В слоистых кобальтитах при 2 К присутствуют все три спиновых состояния  $\text{Co}^{3+}$  (LS, IS, HS). Это приводит к наличию АФМ- и ФМ-взаимодействий и ферримагнетизму.

## 6. ВЫВОДЫ

Исследования магнитных свойств показали, что слоистые кобальтиты  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ , в которых все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, являются ферримагнетиками в температурной области  $T < T_C$ . Присутствие АФМ- и ФМ-взаимодействий связано с разными спиновыми состояниями ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 2, 1, 0$ ). С повышением температуры из-за спиновых переходов число ФМ- и АФМ-пар изменяется, что приводит к изменению их вклада в намагниченность образца. Подтверждением ферримагнитного упорядочения служат полевые и температурные зависимости  $M(H)$  и  $M(T)$ . Выше  $T_C$  температурные зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi$  имеют нелинейный вид с выпуклостью от оси  $T$  и отрицательное значение асимптотической температуры Кюри, что также указывает на фер-

римагнитное упорядочение магнитных подрешеток [12]. При низких температурах ( $T = 2$  К) и в сильных магнитных полях ( $H = 90$  кЭ) они проявляют свойства микромагнитного состояния.

В поликристаллических и в монокристаллическом  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  наблюдается сдвиг петли гистерезиса и отсутствие насыщения намагниченности даже в поле  $H = 90$  кЭ. Однонаправленная магнитная анизотропия приводит к большому различию значений  $M(\text{ZFC})$  и  $M(\text{FC})$  при  $T = 2$  К. Температурные зависимости намагниченности, снятые в режиме СНУФ в поле  $H = 90$  кЭ, указывают на метастабильное магнитное состояние при низких температурах, когда магнитное поле стремится установить намагниченность образцов в направлении приложенного при охлаждении поля. В области  $T = 20\text{--}30$  К наблюдается ориентационный магнитный переход, характерный для микромагнетиков.

Основными причинами микромагнитного состояния слоистых кобальтитов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  являются изменение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  при понижении температуры и резкий рост магнитной анизотропии АФМ-упорядоченных пар  $\text{Co}^{3+}$ . В температурной области  $T < 360$  К слоистые кобальтиты имеют полупроводниковый характер проводимости, поэтому изменение расстояний и углов связи  $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$  влияет на величину обменных взаимодействий. Наличие структурных дефектов способствует проявлению микромагнитного состояния при низких температурах. Близкие значения  $M(T)$  для всех поликристаллов, включая стехиометрический состав  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , указывают на то, что не только структурные дефекты, но и присутствие немагнитных LS-ионов  $\text{Co}^{3+}$  влияют на обменные взаимодействия и способствуют проявлению микромагнитного состояния при низких температурах в сильных магнитных полях. Для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ , в котором поле  $H = 90$  кЭ направлено вдоль плоскости  $ab$ , более высокие значения  $M(\text{ZFC})$  и  $M(\text{FC})$  в поле, по сравнению со значениями в поликристаллах, могут быть связаны с тем, что спины в ФМ- и АФМ-подрешетках имеют направления, близкие к осям  $a$  и  $b$ , что способствует большей намагниченности в направлении приложенного поля.

Авторы признательны Н. Г. Бебенину за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» Г.р. № АААА-А18-118020290104-2) и при поддержке программы УрО РАН 18-10-2-3.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Б. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1966).
2. Р. Карлинг, *Магнетохимия*, Мир, Москва (1989).
3. М. А. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
4. R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky, *Physica* **30**, 1600 (1964).
5. A. K. Kundu, E.-L. Rautama, Ph. Boullay et al., *Phys. Rev. B* **76**, 184432 (2007).
6. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., *J. Sol. St. Chem.* **142**, 247 (1999).
7. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo et al., *Phys. Rev. B* **61**, R13325 (2000).
8. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet et al., *Phys. Rev. B* **65**, 180405 (2002).
9. B. Raveau, M. D. M. Seikh, V. Pralong et al., *Bull. Mater. Sci.* **32**, 305 (2009).
10. A. A. Taskin and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 176603 (2005).
11. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
12. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *ФТТ* **60**, 80 (2018).
13. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
14. Т. И. Арбузова, С. В. Телегин, С. В. Наумов et al., *Sol. St. Phenom.* **215**, 83 (2014).
15. D. D. Khalyavin, *Phys. Rev. B* **72**, 134408 (2005).
16. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев, *ЖЭТФ* **153**, 800 (2018).
17. М. Р. Pechini, US Patent No. 3330697 (1967).
18. С. В. Телегин, С. В. Наумов, О. Г. Резницких, Е. И. Патраков, *ФТТ* **57**, 2222 (2015).
19. S. V. Telegin, A. Yu. Zuev, S. V. Naumov et al., *J. Chem.* **2017**, ID 3057873 (2017).
20. W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **9**, 301 (1996).
21. M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 104708 (2006).
22. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227201 (2003).

23. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press (1952).
24. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, ФТТ **59**, 517 (2017).
25. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1983).
26. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*, Мир, Москва (1987).
27. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во Физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва (2003).
28. P. A. Beck, *J. Less Common Met.* **28**, 193 (1972).
29. P. A. Beck, *Met. Mat. Trans. B* **2**, 2015 (1971).
30. K. H. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 13 (1985).
31. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
32. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 44 (2016).
33. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064437 (2002).
34. B. Raveau, Ch. Simon, and V. Pralong, *Sol. St. Comm.* **139**, 301 (2006).
35. E. P. Amaladass, N. Thirumurugan, A. T. Satya et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 436001 (2013).
36. N. Thirumurugan, A. Bharathi, and A. Arulraj, *Mat. Res. Bull.* **47**, 941 (2012).
37. T. Sarkar, V. Pralong, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **83**, 214428 (2011).
38. M. Baran, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8853 (2003).
39. MD. M. Seikh, A. K. Kundu, V. Caignaert et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 093916 (2011).
40. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
41. H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 581 (2004).
42. M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1729 (2003).
43. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol et al., *Phys. Rev. B* **79**, 214421 (2009).
44. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027201 (2006).