

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРУСТРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИТОВ $YBaCo_4O_{7+x}$ И $DyBaCo_4O_{7+x}$ С НЕБОЛЬШИМ ОТКЛОНЕНИЕМ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ПО КИСЛОРОДУ ($x \leq 0.2$)

З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 февраля 2020 г.,
после переработки 24 марта 2020 г.
Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Сравнительные экспериментальные исследования структурных и упругих характеристик двух систем кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ и $DyBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), обнаруживают их различное поведение в зависимости от избытка кислорода x . Получена зависимость параметров $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/2$ и c структуры от индекса x и установлено, что в зависимости от процедуры получения и термообработки керамики нестехиометрических образцов возможно их расслоение на две фазы с различным значением x . Стехиометрические образцы с ионами Y и Dy обнаруживают орторомбическое искажение кристаллической структуры соответственно $\varepsilon_0 = (a - b/\sqrt{3})/a = -3.9 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon_0 = -4.1 \cdot 10^{-3}$, приводящее к снятию фрустраций и способствующее установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. При этом в Y -кобальтите наблюдаются выраженные аномалии упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода T_N , тогда как в Dy -кобальтите остаются только их следы. При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду в образцах обеих серий искажение структуры пропадает, фрустрации сохраняются и дальнейшее развитие дальнего магнитного порядка затрудняется, а аномалии упругих характеристик в области T_N быстро размываются и пропадают. Качественно иное поведение серии $DyBaCo_4O_{7+x}$ связано, по-видимому, с магнитной анизотропией, обусловленной редкоземельным ионом.

DOI: 10.31857/S0044451020090084

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия слоистого кобальтита $YBaCo_4O_{7+x}$ (переменная x обозначает отклонение от стехиометрии по кислороду) с помощью катионных замещений было синтезировано целое семейство изоморфных соединений. Эти соединения демонстрируют большое разнообразие интересных физических и структурных свойств, обусловленных сочетанием в структуре смешанной валентности кобальта и фрустрированных треугольной решетки и решетки КагOME. В целом слоистые редкоземельные (РЗ) кобальтиты $RBaCo_4O_{7+x}$ (R — редкоземельный ион Ca и Y со структурой R114)

позволяют изучать фундаментальные проблемы физики твердого тела и магнетизма, такие как нетривиальные основные состояния, особенности фазовых переходов и эффекты ближнего порядка при наличии фрустрированных и конкурирующих обменных взаимодействий, спиновый кроссовер, переход металл–диэлектрик, и др. [1–8]. Кроме того, $YBaCo_4O_7$ и его производные проявляют большую химическую подвижность, обнаруживая способность к обратимому поглощению и десорбции кислорода [9–11]. С помощью сверхвысокого давления в процессе обогащения кислородом был достигнут рекордно высокий избыток кислорода с $x \approx 1.56$ для $YBaCo_4O_{7+x}$ [12], т.е. его способность поглощать кислород превышает показатели, известные для других оксидных материалов. Таким образом, слоистый Y -кобальтит является перспективным материалом для практических применений в системах хранения кислорода, кислородных

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

сенсорах, кислородных мембранах, твердо окисных топливных элементах и т. д.

Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной пространственной группой $P6_3mc$ [13–15] или тригональной группой $P31c$ [16,17], являющейся подгруппой группы $P6_3mc$. В стехиометрических соединениях $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с трехвалентным редкоземельным ионом R^{3+} ионы кобальта, имеющие смешанную валентность Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 3:1, распределены в структуре неупорядоченно по тетраэдрическим позициям двух типов. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют слои двух видов — треугольные слои и слои КагOME, которые упакованы поочередно вдоль оси c . При этом катионы R^{3+} и Ba^{2+} занимают более крупные соответственно октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке. Слоистые редкоземельные кобальтиты $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ образуются с тяжелыми РЗ-ионами, начиная с ТЬ. Соотношение разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения $R^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ или $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, а также изменением содержания кислорода ($7+x$). Это дает возможность изучать влияние средней валентности в подсистеме Со на фазовые переходы и физические свойства этих фрустрированных соединений.

Структура 114 является довольно открытой и подвижной, что позволяет ей поглощать значительное количество избыточных атомов кислорода. Значительный избыток кислорода с $x > 1.0$ приводит к понижению симметрии структуры от гексагональной к ромбической и образованию сверхструктуры [18,19]. Было предложено несколько возможных моделей, описывающих размещения дополнительных атомов кислорода [8,19]. В частности, было обнаружено, что дополнительные атомы кислорода упорядочены в элементарной ячейке, что вызывает значительные смещения некоторых атомов кислорода для $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.0}$ ($x = 1.0$) относительно их положения в исходной фазе YBaCo_4O_7 [19–21]. Это, в свою очередь, приводит к большому ромбическому искажению и удвоению периода вдоль оси a (сверхструктура с параметрами $a = 12.790 \text{ \AA}$, $b = 10.845 \text{ \AA}$, $c = 10.149 \text{ \AA}$)

Детальные исследования дифракции электронов на образце $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.5}$, сильно обогащенном кислородом, обнаружили, что избыточные атомы кислорода образуют упорядоченные состояния с различной конфигурацией в виде ряда структурных мо-

дификаций [22]. При электронном облучении таких образцов из-за значительной подвижности кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.5}$ периодическая миграция лишних атомов кислорода в решетке приводит к обратимым переходам между различными структурными модификациями. Таким образом, для структуры характерна высокая степень свободы дополнительного кислорода в решетке $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, что важно для понимания широкого спектра свойств этой системы, связанных с кислородом.

Двумерная решетка КагOME и треугольная решетка, характерные для структуры R114, хорошо известны как структурные топологии, приводящие к геометрической фрустрации. Простейшим примером системы, в которой возникают фрустрации, является замкнутая цепочка из трех спинов с одинаковыми по модулю отрицательными константами взаимодействия J_{ij} для ближайших соседей. Для изолированного треугольника фрустрации приводили бы к неколлинеарной 120-градусной конфигурации спинов. В бесконечной сетке из связанных треугольников фрустрации в магнитной системе часто приводят к вырожденному основному состоянию, а также к отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [23]. Искажение кристаллической структуры способно частично или полностью снять фрустрации и благоприятствует установлению дальнего магнитного порядка [24].

Y-кобальтит, близкий к стехиометрическому, испытывает структурный переход при $T_S = 313 \text{ K}$, сопровождающийся понижением симметрии от тригональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$, $c = c_h$, a_o , b_o — параметры ячейки в орторомбической фазе). Величина ромбического искажения составляет $\epsilon_o = (a_o - b_o/\sqrt{3})/a_o = -4.0 \cdot 10^{-3}$ [16]. За счет структурного перехода геометрические фрустрации в YBaCo_4O_7 снимаются, и ниже T_S возникает трехмерное антиферромагнитное упорядочение [1] с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [23,25]. Структура других кобальтитов с магнитными РЗ-ионами также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождаемого аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Температура структурного перехода T_S монотонно повышается при увеличении радиуса РЗ-иона и для ионов Но лежит выше комнатной температуры. Это искажение структуры при фазовом переходе в РЗ-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий и способствует магнитному упорядочению в Со-подсистеме,

которое имеет место при $T_N < T_S$ [24, 26, 27].

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_4O_7 [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, 23]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70$ К [26], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме [23]. В литературе имеются противоречивые данные о температурах, особенностях структурных и магнитных фазовых переходов, магнитных конфигурациях, основных состояниях для РЗ-кобальтитов, которые связаны, на наш взгляд, с использованием в экспериментах образцов с различным содержанием кислорода.

Влияние небольшого отклонения кислородного индекса от стехиометрического значения на фазовые переходы в РЗ-кобальтитах и их физические свойства практически не исследованы. Открытым остается также вопрос о поведении РЗ-подсистемы и о взаимодействии РЗ- и Со-подсистем в этих двух-подрешеточных магнетиках сложного состава. Наши исследования системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ показали, что при небольшом отклонении от стехиометрии структура остается неизкаженной гексагональной, фрустрации сохраняются и, как следствие, магнитный переход в Со-подсистеме быстро размывается (если вообще сохраняется переход с дальним магнитным порядком) [28]. В настоящей работе проводятся сравнительные исследования влияния нестехиометрии по кислороду на структурные и упругие характеристики, а также на фазовые переходы для двух систем кобальтитов, $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, с небольшим отклонением от стехиометрии. Радиусы ионов Dy^{3+} и Y^{3+} достаточно близки, так что кристаллическая структура и обменные параметры для двух систем, по-видимому, также близки. Однако РЗ-ион приводит, как правило, к существенному изменению магнитной анизотропии, которая также влияет на установление дальнего магнитного порядка во фрустрированных системах. Поэтому представляет интерес сравнительное исследование кобальтитов с ионами Y и Dy, имеющими одинаковое отклонение от стехиометрии.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0-0.2$), синтезированных по керамической технологии. Твердофазный синтез проводился на воздухе из оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ (ИтО-МГр.), Co_3O_4 (99.7%, Alfa-Aesar) и карбоната BaCO_3 (ос. ч.), предварительно отожженных при температурах соответственно 800 °С, 700 °С и 400 °С. Стехиометрическая смесь исходных компонентов тщательно перетиралась в агатовой ступке с использованием ацетона или этанола, загружалась в корундовый тигель, уплотнялась и помещалась в муфельную печь. В данной работе синтез проводился в три стадии при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С (время отжига при каждой температуре 20 ч) с промежуточным перетиранием. Каждая стадия завершалась закалкой образца от 900–950 °С. Перед последним отжигом при $T = 1100$ °С порошок прессовался в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм (см. детали в работе [29]).

После синтеза и закалки от 900–950 °С избыток кислорода в таблетках керамики составлял $x \sim 0.05-0.10$ в зависимости от морфологии керамики и параметров закалки. Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке, имеющей свою специфику по сравнению с другими оксидами. Равновесное содержание кислорода $x_{eq}(T)$ для семейства $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ имеет ступенчатую зависимость [30]. Это не позволяет получать требуемые значения температуры и парциального давления кислорода.

В $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ промежуточные составы с различным избытком кислорода $0 < x < 1.5$ и его однородным распределением по объему удается получить только с помощью зависимости $x(t)$ (t — время отжига). Температура при этом понижалась настолько, что вхождение кислорода лимитировалось поверхностным обменом. Массивные образцы керамики должны иметь достаточно высокую пористость для равномерного доступа кислорода к зернам керамики. В данной работе применялась керамика с плотностью около 75–80% от рентгеновской. Содержание кислорода с $x = 0$ было получено отжигом в вакууме при температуре 500 °С, а значения $x = 0.10, 0.20$ — отжигом в течение нескольких суток на воздухе при $T = 210$ °С. Для

сравнения исследовались также образцы, закаленные от 900–950 °С и не подвергавшиеся дополнительной термообработке. Эти керамики, обозначенные в тексте Q , имеют интегральное содержание кислорода в интервале $x = 0.07–0.10$. Условия отжига, закалки и обогащения кислородом для Y- и Dy-кобальтитов были одинаковы, однако содержание кислорода и однородность его распределения по объему оказались различными для двух исследованных серий (см. далее).

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием, основанным на растворении образца в растворе кислоты и последующем восстановлении высоковалентного кобальта Co^{3+} соответствующим восстановителем [31]. Для каждого образца было проведено два-три последовательных эксперимента, при которых около 30 мг исследуемого образца растворялось в 1.5 М растворе HCl (около 50 мл), содержащем избыток KI (около 2 г). Восстановление высоковалентных ионов Co^{3+} до ионов Co^{2+} приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02 М раствором $Na_2S_2O_3$. Точная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$ определялась и регулярно контролировалась обратным титрованием стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$; раствор титранта дозировался электронной поршневой бюреткой.

Конечная точка титрования (точка эквивалентности) определялась потенциометрическим методом — регистрацией скачка потенциала в процессе химической реакции. Для этого проводилось измерение ЭДС обратимого гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор. В качестве индикаторного электрода применялся платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения — каломельный электрод с двойным солевым мостиком. Для измерения ЭДС обратимого элемента использовался электрометрический вольтметр с высоким входным сопротивлением, а весь процесс титрования управлялся оригинальной компьютерной программой.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре Stoe с монохроматором на первичном пучке (Co $K_{\alpha 1}$ -излучение). Все линии на рентгенограммах исследуемых образцов $RBaCo_4O_{7+x}$ ($R = Y, Dy; x = 0, 0.1, 0.2, Q$) при комнатной температуре индицировались с рамках гексагональной или слабо искаженной гексагональной структуры. Некоторые образцы содержали небольшое количество (около 1–3 %) ок-

сида иттрия/диспрозия. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по методу Ритвальда в интервале углов $18^\circ–120^\circ$ 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 около 100 кГц в интервале температур 80–280 К на оригинальной автоматизированной установке. Хорошо известный метод составного резонатора реализован в установке на современной приборной базе и более подробно описан в работе [28]. Температура измерялась и контролировалась с помощью температурного контроллера с точностью ± 0.03 К. Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Из экспериментальной амплитудно-частотной характеристики $A(f)$ в области резонанса методом математической обработки получалась сглаженная кривая $A_{sm}(f)$ и определялись амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса (ширина окна Δf при сглаживании варьировалась в зависимости от качества исходных кривых $A(f)$). Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса позволяли определять изменение модуля Юнга $E(T)$ и поглощения (коэффициента внутреннего трения) $q^{-1}(T)$ в широком диапазоне температур.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские исследования соединений $RBaCo_4O_{7+x}$ ($R = Y, Dy$) позволяют обнаружить искажения структуры, которые снимают фрустрации обменных взаимодействий и, таким образом, влияют на магнитное упорядочение в кобальтовой подсистеме. Структура исследовалась при комнатной температуре на закаленных образцах Q и отожженных образцах с $x = 0, 0.1, 0.2$. Рентгенограммы исследованных образцов при комнатной температуре обнаруживают существенное различие.

Далее приводится часть рентгенограммы в интервале углов $55^\circ–70^\circ$, которая содержит рефлексы, чувствительные как к ромбическому искаже-

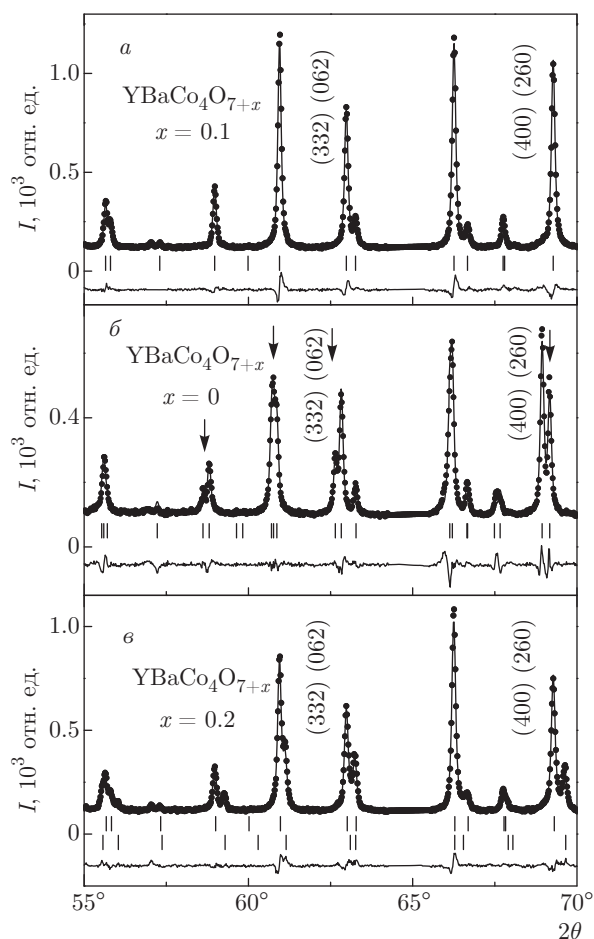


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным отклонением от стехиометрии: $x = 0.1$ (а), $x = 0$ (б) и $x = 0.2$ (в) на $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -излучении. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группе (для искаженного образца с $x = 0$ приведен «обрезанный» набор рефлексов для пр. группы $P6_3mc$ при $b_o \neq \sqrt{3}a_o$)

нию, так и к наличию двухфазного состояния образца. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по методу Ритвальда для нестехиометрических образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7.1}$ с ионами Y и Dy показывает, что они имеют неискаженную гексагональную структуру с параметрами соответственно $a_h = 6.2954 \text{ \AA}$, $c_h = 10.2341 \text{ \AA}$ и $a_h = 6.3048 \text{ \AA}$, $c_h = 10.2365 \text{ \AA}$ (рис. 1а и 2а; индексы для всех фаз приводятся в орторомбической установке $h = h_o = h_h + k_h$, $k = k_o = h_h - k_h$, $l = l_o = l_h$). Такого типа нестехиометрические соединения с ионами Y, как известно, не обнаруживают структурного перехода вплоть до гелиевых температур [25, 28]. Полнопрофильный анализ рентгенограммы закаленного образца Q

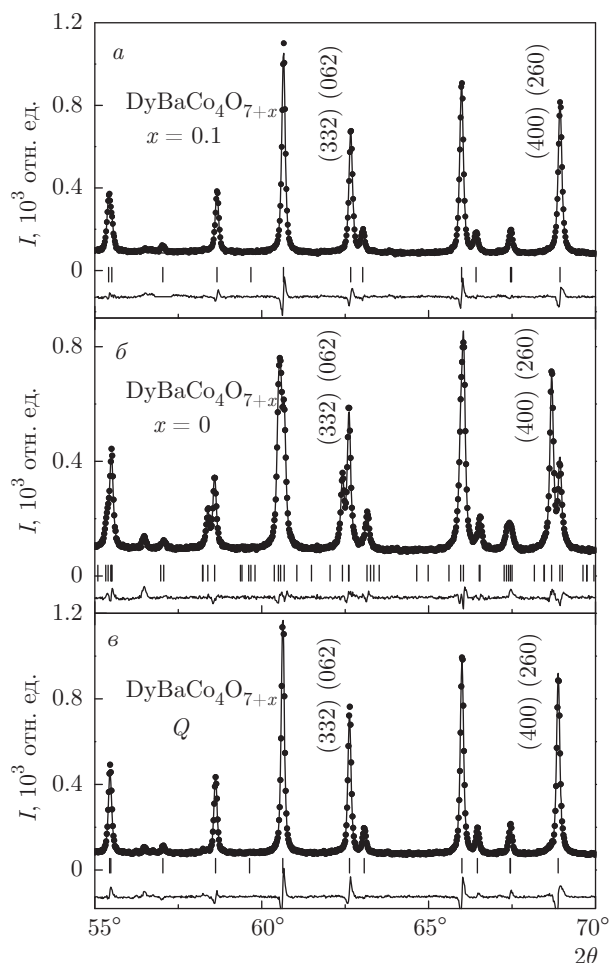


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным отклонением от стехиометрии: $x = 0.1$ (а), $x = 0$ (б) и закаленного образца Q (в) на $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -излучении. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группе (для искаженного образца с $x = 0$ приведен полный набор рефлексов для пр. группы $P6_3mc$)

бальтита показывает, что он также имеет неискаженную гексагональную структуру с очень близкими параметрами a_h , c_h (рис. 2б). Закаленный образец Q Y-кобальтита является двухфазным, основная гексагональная фаза которого имеет значение x близкое к 0.1 (не показано на рис. 1) [28].

На рентгенограммах стехиометрических кобальтитов с ионами Y и Dy при $x = 0$ наблюдается заметное различие для ряда рефлексов, чувствительных к ромбическому искажению. Наиболее заметное расщепление в указанном интервале обнаруживают рефлексы $\{(332) + (062)\}$ и $\{(400) + (260)\}$ с углами $2\theta \approx 63^\circ$ и $2\theta \approx 69^\circ$ (отмечены стрелками рис. 1б).

Рефлексы с углами $2\theta \approx 59^\circ$ и $2\theta \approx 61^\circ$ также обнаруживают небольшое расщепление или уширение. Рентгенограммы стехиометрических образцов хорошо описываются с учетом небольшого ромбического искажения структуры. Величина искажения $\varepsilon_o = (a_o - b_o/\sqrt{3})/a_o$ при обработке полной рентгенограммы в диапазоне углов $18^\circ-120^\circ$ составляет $\varepsilon_o = -3.9 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon_o = -4.1 \cdot 10^{-3}$, соответственно для Y- и Dy-кобальтитов. Величина искажения, определенная по отдельным рефлексам, также лежит вблизи этих значений.

При обработке рентгенограмм стехиометрических искаженных образцов мы использовали тот факт, что при небольшом искажении структуры основное изменение на рентгенограмме сводится к расщеплению интенсивных линий, присутствующих в высокосимметричной фазе (см. штрих-диаграмму на рис. 1б для Y-кобальтита с $x = 0$). Возникающие в низкосимметричной фазе новые линии имеют, как правило, малую интенсивность и практически могут не учитываться при полнопрофильном анализе, использующем для определения метрики решетки только угловое положение линий. После уточнения параметров решетки и искажения расчет интенсивностей пиков проводился по полному списку всех разрешенных симметрией рефлексов (см. штрих-диаграмму для Dy-кобальтита с $x = 0$ на рис. 2б). При этом новые линии, согласно расчетам, имеют интенсивность менее 0.1%, что не сказывается на определении параметров решетки, но должно учитываться при описании интенсивностей линий на рентгенограмме.

Расщепление рефлекса $\{(400) + (260)\}$, наиболее чувствительного к ромбическому искажению в указанной области углов, напрямую дает величину искажения

$$\varepsilon_o = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2), \quad d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2}/\lambda),$$

где $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ — брэгговские углы соответствующих рефлексов. Этот рефлекс использовался для задания стартовой точки при уточнении параметров решетки в программе Full_Prof как для слабоискаженных, так и для двухфазных образцов. Видно, что для образцов с $x = 0$ с небольшим орторомбическим искажением рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 1б и 2б), в то время как нестехиометрическим образцам с $x = 0.1$ (а также закаленному образцу Q Dy-кобальтита, рис. 2в) соответствует нерасщепленный рефлекс для $d_1 = d_2$ при $b_o = a_o/\sqrt{3}$ (рис. 1а, 2а). Отметим, что соотношение интенсивностей $I_1/I_2 = 2 : 1$ этих расщепленных линий для искаженного Dy-кобальтита со-

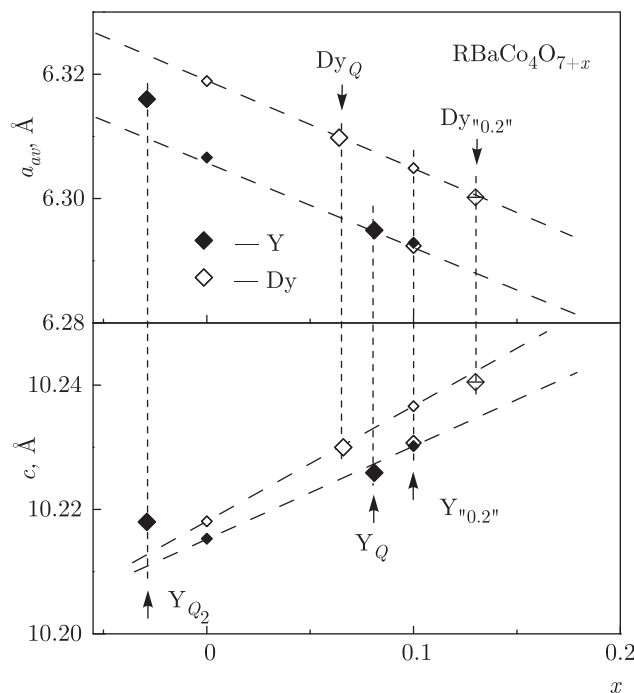


Рис. 3. Зависимость параметров ячейки $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/a$ и c от избытка кислорода x для систем Y (светлые точки) и Dy (темные точки) (для закаленных Q и неоднородных образцов — точки большего размера)

ответствуют статистическому значению для такого типа искажения. Для Y-кобальтита это соотношение несколько меньше, что может свидетельствовать либо о текстуре, либо о незначительном присутствии другой фазы.

Значения средних параметров ячейки для искаженного $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/2$, c и неискаженных a_h, c_h образцов, согласно полнопрофильному анализу, близки (рис. 3). Из сравнения параметров решетки для двух структур Dy-кобальтитов видно, что при отклонении от стехиометрии с $x = 0.1$ параметр c увеличивается на 0.017 \AA , а параметр a_{av} уменьшается на 0.014 \AA . Это приводит к увеличению отношения c/a_{av} от 1.620 до 1.624 для Dy-кобальтита. Аналогично изменение параметров решетки для Y-кобальтита приводит к увеличению отношения c/a_{av} от 1.623 до 1.626. Сравнимые величины изменения параметров a, b, c орторомбической ячейки при обогащении кислородом наблюдались ранее для слоистых купратов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [32]. Предполагая зависимость параметров ячейки a_{av} и c от параметра x в небольшой области линейной, можно оценить отклонение от стехиометрии x для закаленных Q и неоднородных образцов (рис. 3). Для закаленно-

го Ду-кобальтита по обоим параметрам получается близкое значение $x_Q \approx 0.07$, а для основной фазы закаленного Y-кобальтита — $x_Q \approx 0.08$ (Dy_Q и Y_Q на рис. 3). Таким образом, для обеих систем гексагональная фаза с $x \approx 0.1$ является достаточно устойчивой.

Рентгенограммы Y- и Ду-кобальтитов с избытком кислорода $x = 0.2$, полученных по одинаковой процедуре, существенно отличаются друг от друга. Поскольку для неоднородных образцов определенное йодотитрованием значение x соответствует среднему по объему значению избытка кислорода, мы используем для двухфазной системы обозначение $x = \langle 0.2 \rangle$. Для Y-кобальтита целый ряд рефлексов обнаруживает расщепление, однако рентгенограмма описывается не слабоискаженной структурой, а двумя фазами с близкими параметрами (см., например, сложную линию с брэгговским углом $2\theta \approx 56^\circ$). Эти фазы по параметрам решетки близки к составам с $x = 0.1$ и $x = 0.3$ в предположении линейной зависимости параметров a_{av} и c от избытка кислорода x (рис. 3, фаза с $x = 0.3$ не показана). Такое расслоение на фазы в Y-кобальтите вероятнее всего связано с характером обогащения кислородом. Как отмечалось, при низкой температуре кислород, входящий с поверхности таблетки, медленно выравнивается по ее радиусу (см. разд. 2). Иная ситуация для Ду-кобальтита с $x = \langle 0.2 \rangle$, на рентгенограмме которого в основном присутствует гексагональная фаза с x близким к 0.1. Используя зависимости параметров a_{av} и c от избытка кислорода, мы оценили для этой фазы значение $x = 0.127$.

Однако при этом экспериментальная рентгенограмма для Ду-кобальтита с $x = 0.2$ обнаруживает после обогащения кислородом появление новых примесных пиков, по сравнению с составами с $x = 0, 0.1$ (обозначены стрелками на рис. 4б). Это позволяет предположить образование в этом образце одновременно фазы, обогащенной кислородом с $x > 1.0$. На рис. 4 показана часть рентгенограммы в диапазоне углов 32° – 42° , которая содержит наиболее сильные рефлексы основной и примесной фаз для Ду-кобальтитов с различным отклонением от стехиометрии. Для всех соединений наблюдается небольшая примесная линия Dy₂O₃ с $2\theta = 33.6^\circ$ из-за отклонения шихты от стехиометрического соотношения по катионам при высокой температуре (чтобы компенсировать этот эффект в исходную шихту вводится избыток компонента, который испаряется сильнее). Термообработка при низкой температуре около 210°C , сводящаяся к обогащению кислородом уже синтезированной керамики, не долж-

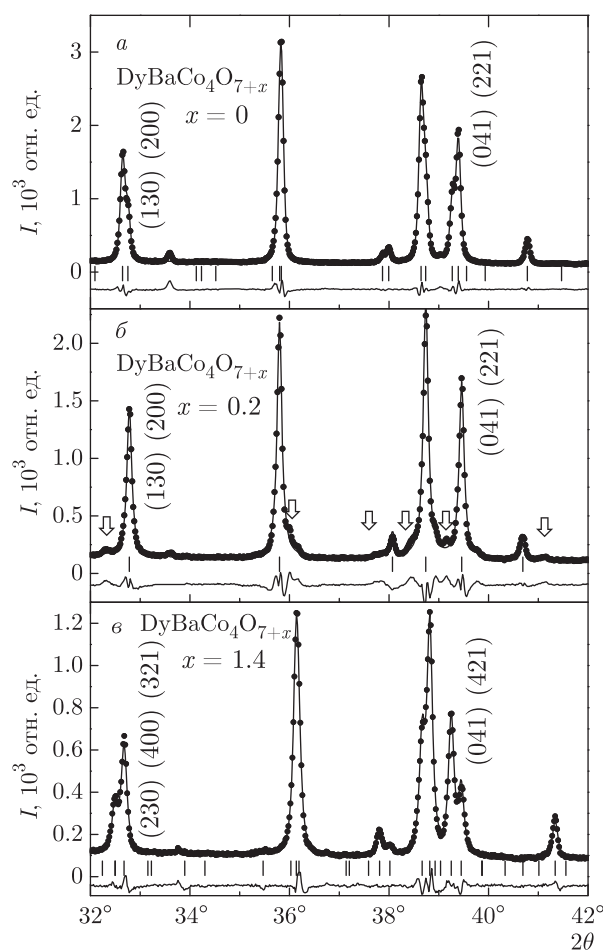


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным отклонением от стехиометрии: $x = 0$ (а), $x = 0.2$ (рис. б, стрелками показаны линии фазы с $x \approx 1.4$) и $x = 1.4$ (рис. в, «модельная» рентгенограмма) на $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -излучении. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группе (для искаженного образца с $x = 0$ приведен «обрезанный» набор рефлексов для пр. группы $P6_3mc$ при $b_o \neq \sqrt{3}a_o$)

на приводить к появлению дополнительных примесных пиков такого типа. Можно предположить, что новые примесные пики для Ду-кобальтита с $x = \langle 0.2 \rangle$ обусловлены появлением второй устойчивой фазы, обогащенной кислородом, с $x > 1.0$. Склонность кобальтитов к образованию двухфазного состояния (расслоение на фазы) при отклонении образца от стехиометрии наблюдалась и обсуждалась ранее для систем $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [16] и $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [28].

Для проверки этого предположения была получена «модельная» рентгенограмма соединения

DyBaCo₄O_{7+x} ($x > 1.0$) с использованием рентгенограммы образца YBaCo₄O_{7+x} с известным $x = 1.4$. Рентгенограмма образца YBaCo₄O_{8.4} была перемасштабирована с учетом различия параметров ячейки a , c для Y- и Dy-кобальтитов. Относительное изменение параметров a и c при переходе от стехиометрического Y- к стехиометрическому Dy-кобальтиту составляет $\Delta a/a \approx \Delta c/c \approx -1 \cdot 10^{-3}$, что приводит к смещению пиков на $\Delta\theta = \text{tg}\theta\Delta a/a$ [11].

Рентгенограмма образца YBaCo₄O_{8.4} в этом диапазоне углов качественно похожа на наблюдаемую для стехиометрического YBaCo₄O₇ с небольшим орторомбическим искажением. Полнопрофильный анализ показал, что рентгенограмма образца YBaCo₄O_{8.4} хорошо описывается пространственной группой $Pbc2_1$ с удвоенным параметром $2a$, но величины и знаки искажения $\varepsilon_0 = -3.9 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon_0 = 6.9 \cdot 10^{-3}$ для образцов с $x = 0$ и $x = 1.4$ различаются. В частности, другие соотношения интенсивностей пиков I_{130}/I_{200} и I_{041}/I_{221} для двух соединений свидетельствуют об изменении знака искажения (ср. рис. 4а и 4б, при удвоении периода для соединения с $x = 1.4$ следует изменить индексы $h \rightarrow 2h$).

Сравнение перемасштабированной рентгенограммы (рис. 4б) с рентгенограммой Dy-кобальтита с $x = 0.2$ в указанном диапазоне брэгговских углов показывает, что положения дополнительных примесных линий, возникающих при обогащении кислородом, совпадают с наиболее сильными отдельными линиями для $x = 1.4$ (показаны стрелками на рис. 4б). Таким образом, в Dy-кобальтите при увеличении отклонения от стехиометрии, $x > 0.2$, возникает расслоение на две фазы и появляется обогащенная кислородом фаза. Зная среднее значение x в объеме образца и значение x для доминирующей фазы, можно оценить содержание обогащенной кислородом фазы DyBaCo₄O_{7+x} ($x \approx 1.4$) около 5%.

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 характер аномалии в области T_N для серии образцов YBaCo₄O_{7+x} ($x = 0, 0.1, 0.2$) в очень сильной степени определяется отклонением от стехиометрии [28]. В данной работе проведено сравнение температурных зависимостей модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ двух серий соединений DyBaCo₄O_{7+x} и YBaCo₄O_{7+x} с одинаковым избытком кислорода x

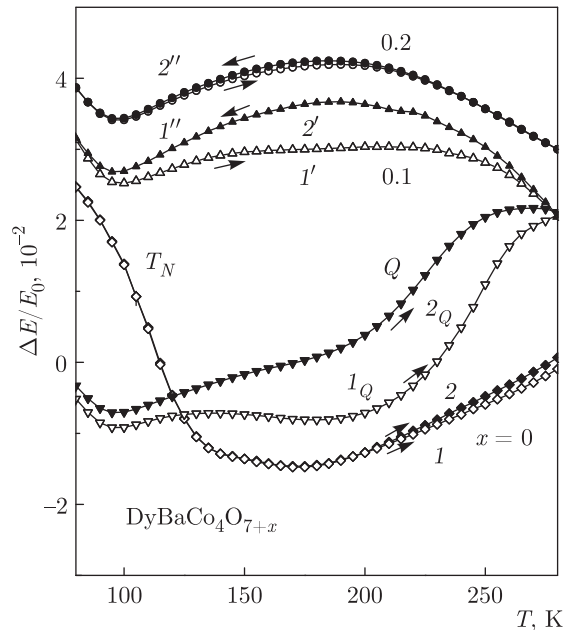


Рис. 5. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ от температуры для серии отожженных и закаленного Q образцов DyBaCo₄O_{7+x} с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые для $x = 0.1, 0.2$ и Q смещены по вертикальной оси на произвольную величину

и искажением структуры. Для удобства сравнения для всех образцов на рисунках приведены относительные изменения модуля $\Delta E(T)/E_0$

$$\Delta E(T) = E(T) - E_0,$$

нормированные на значение E_0 при $T = 280$ К.

В интервале температур 80–280 К кривые $\Delta E(T)/E_0$ обычно демонстрируют гистерезис, величина которого, вообще говоря, зависит от предыстории данной серии измерений. После первого термоциклирования получается стабильная петля гистерезиса, для которой разность 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 зависимости $\Delta E(T)/E_0$. Изменение характера кривых $\Delta E(T)/E_0$ в зависимости от x для системы YBaCo₄O_{7+x} обсуждалось ранее [28].

Для неискаженного закаленного образца Q Dy-кобальтита кривые при охлаждении от комнатной температуры обнаруживают нетипичное смягчение около $3 \cdot 10^{-2}$ и значительный гистерезис (рис. 5, кривые 1_Q и 2_Q). При этом величина гисте-

резиса (ширина петли) составляет около $1.5 \cdot 10^{-2}$. Наоборот, для стехиометрического образца с $x = 0$ смягчение на кривых $\Delta E(T)/E_0$ не превышает примерно $1.5 \cdot 10^{-2}$ и гистерезис практически отсутствует. Такое поведение модулей упругости ниже структурного перехода в исследуемых кобальтитах не до конца понятно. Гистерезис, на наш взгляд, обусловлен нерасновесным состоянием образца (нерасновесным распределением кислорода) при термоциклировании, которое более выражено для закаленного образца Q . Нетипичное смягчение модуля с понижением температуры ниже структурного перехода может быть связано как с перераспределением кислорода, так и с установлением ближнего магнитного порядка. При отклонении от стехиометрии для образцов с $x = 0.1$, $x = 0.2$ наблюдается смягчение и гистерезис быстро уменьшаются. Для исследуемых образцов Ду-кобальтита с различным x прослеживается связь между величинами гистерезиса и результирующего смягчения модуля, которая была обнаружена ранее для серии образцов $YBaCo_4O_{7+x}$. Отметим, что поведение закаленных образцов Q кобальтитов с ионами Ду и Y близкое, тогда как для стехиометрических образцов оно заметно различается.

Исследованные серии Ду- и Y-кобальтитов обнаруживают также качественно различное поведение модуля Юнга в области магнитного фазового перехода. Ранее было подробно исследовано влияние нестехиометрии на магнитный фазовый переход в Со-подсистеме для серии образцов $YBaCo_4O_{7+x}$, 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 $(E_0^{-1}) dE/dT$ модуля Юнга по температуре (рис. 6а). Температура магнитного фазового перехода $T_N = (104.0 \pm 0.2)$ К, определенная по максимуму на кривой $(E_0^{-1}) dE/dT$, совпадает с литературными данными. Температура перехода заметно не меняется при отклонении от стехиометрии, хотя сам переход сильно размывается. Для стехиометрического Er-кобальтита в области T_N также наблюдается аномалия, близкая по характеру и величине Y-кобальтиту. Эта аномалия уменьшается в

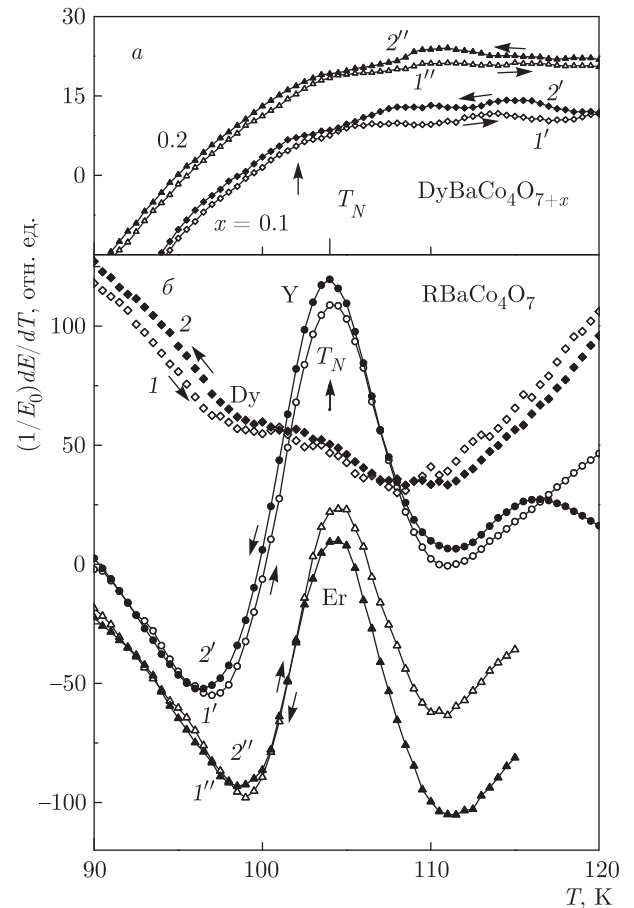


Рис. 6. Температурные зависимости производной модуля Юнга $(1/E_0) dE/dT$ для нестехиометрических образцов $DyBaCo_4O_{7+x}$ с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ (а). Зависимости $(1/E_0) dE/dT$ для стехиометрических образцов $RBaCo_4O_7$ с различными РЗ-ионами при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области магнитного фазового перехода кобальтовой подсистемы (кривые 1, 2 — R = Dy; 1', 2' — R = Y; 1'', 2'' — R = Er). Кривые для различных R смещены по вертикальной оси на произвольную величину (б)

несколько раз и сдвигается вниз примерно на 8 К при отклонении от стехиометрии для закаленного образца [33]. Характерно, что для стехиометрического Ду-кобальтита аномалия в области T_N , соответствующая упорядочению Со-подсистемы, существенно менее выражена и видна только на производной (рис. 6б). Таким образом, величина аномалии зависит как от отклонения от стехиометрии, так и от типа РЗ-иона.

При увеличении содержания кислорода в нестехиометрических образцах $YBaCo_4O_{7+x}$ с $x = 0.1$ и 0.2 скачки на температурных зависимостях модуля Юнга $\Delta E/E_0$ при T_N очень резко уменьша-

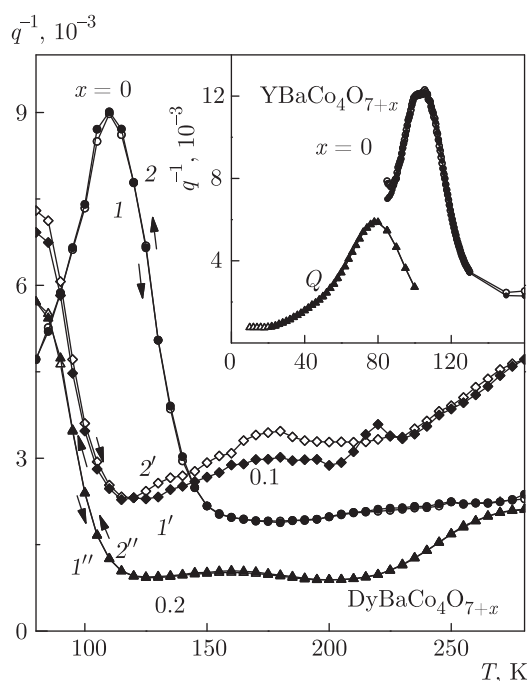


Рис. 7. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} серии образцов $\text{DyYBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным отклонением от стехиометрии x при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки): кривые 1, 2 — $x = 0$; 1', 2' — $x = 0.1$; 1'', 2'' — $x = 0.2$. На вставке показано сравнение максимумов поглощения q^{-1} для отожженного с $x = 0$ и закаленного Q образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки)

ются, размываются и становятся практически ненаблюдаемыми. Их следы можно обнаружить только на производной $(E_0^{-1})dE/dT$, имеющей размытый максимум в области T_N [28]. 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. Для нестехиометрических образцов Ду-кобальтита (так же, как и для закаленного Q) никакой аномалии на кривых $(E_0^{-1})dE/dT$ не наблюдается (рис. 6а, образец Q не показан).

Так же как для серии $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, различие между образцами Ду-кобальтитов с разными x проявляется на температурных зависимостях коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (рис. 7). Максимум поглощения для отожженного искаженного образца с $x = 0$ 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. 7). Ранее было обнаружено, что этот максимум поглощения пропадает в сильнозамещен-

ных кобальтитах $\text{RBaCoZn}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er}$) [34], что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в кобальтовой подсистеме. Асимметричная форма максимума $q^{-1}(T)$ для стехиометрического образца $x = 0$ позволяет предположить, что он состоит из двух широких пиков, один из которых совпадает с температурой магнитного упорядочения в кобальтовой подсистеме. Для закаленного Q и нестехиометрических образцов максимум поглощения смещен в область более низких температур и чаще всего меньше по величине, т.е. для этих образцов сохраняется только низкотемпературный максимум поглощения.

Аналогичные закономерности в поведении коэффициента внутреннего трения в зависимости от искажения структуры и содержания кислорода были обнаружены ранее для серии образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. 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. 7). Однако разница в величине максимума $q^{-1}(T)$ для Ду-кобальтитов с $x = 0$ и $x = 0.1$ меньше, чем для аналогичных Y-кобальтитов.

Интересно отметить, что упругие свойства семейства фрустрированных слоистых кобальтитов RBaCo_4O_7 оказываются более чувствительными к установлению дальнего магнитного порядка, чем магнитные свойства. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ Y-кобальтита часто не обнаруживает аномалии при T_N , что может быть связано с отклонением кислорода от стехиометрического значения в исследуемых образцах. На зависимости $\chi(T)$ стехиометрического Ду-кобальтита аномалия при T_N практически не наблюдается, тогда как для нестехиометрического образца обнаруживается выраженная аномалия в области $T_{N2} \sim 70$ К, совпадающей с температурой спин-переориентационного перехода в YBaCo_4O_7 [33].

Магнитная восприимчивость и намагниченность в сильном магнитном поле соединений $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с магнитными РЗ-ионами свидетельствуют о практически парамагнитном поведении РЗ-подсистемы. В РЗ-кобальтитах антиферромагнитные взаимодействия в кобальтовой подсистеме с $\theta_{CW} \approx -500$ К являются доминирующими [1], причем величины обменных интегралов для различных соединений семейства, по-видимому, сравнимы, так как параметры кристаллической структуры для них близки. Таким образом, вклад в магнитный момент и восприимчивость от РЗ-подсистемы более чем на порядок

превышает вклад от Со-подсистемы. Поэтому отчетливую аномалию можно ожидать, только если при упорядочении возникает заметное эффективное поле на ионе Dy от Со-подсистемы. Это эффективное поле кроме обменного параметра $J_{\text{Co-R}}$ может также зависеть от конкретной магнитной структуры упорядоченной Со-подсистемы, которая может меняться, например, за счет магнитной анизотропии. Отсутствие заметных аномалий магнитных свойств свидетельствует о слабой связи РЗ-подсистемы, которая остается парамагнитной при упорядочении Со-подсистемы. При наличии заметного обменного взаимодействия $J_{\text{Co-R}}$ и возникновении эффективного обменного поля на РЗ-ионах при упорядочении Со-подсистемы можно было бы ожидать более выраженных аномалий на зависимости $\chi(T)$. Поскольку магнитный РЗ-ион может сильно менять магнитную анизотропию, это может сказываться на магнитной структуре в Со-подсистеме и эффективном обменном поле на РЗ-ионе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение двух серий образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии $x = 0, 0.1, 0.2$, согласно настоящим исследованиям, заметно различается. Искажение структуры стехиометрических образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ за счет структурного перехода приводит к снятию фрустраций, что должно способствовать установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. Поэтому ожидалось, что стехиометрические образцы будут обнаруживать четко выраженный магнитный переход, сопровождающийся аномалиями упругих свойств. Действительно, для искаженных и близких к стехиометрическим образцов YBaCo_4O_7 наблюдаются скачок $\Delta E/E_0$ (или максимум на производной $(E_0^{-1}) dE/dT$) и большой максимум на зависимости $q^{-1}(T)$ в области фазового перехода $T_N \sim 105$ К.

Стехиометрический образец $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ также обнаруживает искажение структуры при комнатной температуре, однако аномалия при $T_N \sim 105$ К на зависимости модуля упругости $\Delta E/E(T)$ выражена очень слабо и уже при незначительном отклонении от стехиометрии $x \approx 0.1$ становится ненаблюдаемой. Структуры нестехиометрических соединений $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ 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.

Для стехиометрических кобальтитов RBaCo_4O_7 с ионами Y, Ho, Er, в отличие от Dy-кобальтита, температурные зависимости модуля Юнга и коэффициента внутреннего трения обнаруживают общие закономерности [35]. Схожесть упругих аномалий этих кобальтитов позволяет предположить, что магнитное поведение их кобальтовой подсистемы одинаково. Величина скачка в области T_N несколько варьируется для стехиометрических РЗ-кобальтитов, а для нестехиометрических соединений скачки размываются и уменьшаются по величине (аномалии часто проявляются только на производной $(E_0^{-1}) dE/dT$). Во фрустрированных системах, так же как и в низкоразмерных, на установление дальнего магнитного порядка существенно влияют различные слабые взаимодействия, например, магнитная анизотропия, вносимая РЗ-ионом. Поэтому характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в очень сильной степени зависят как от искажения структуры, которое определяется избытком кислорода, так и, по-видимому, от магнитной анизотропии. Представляет интерес, на наш взгляд, дальнейшее исследование РЗ-кобальтитов с другими магнитными ионами с различным отклонением кислорода от стехиометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
2. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
3. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).
4. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., Sol. St. Commun. **149**, 453 (2009).
5. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., Phys. Rev. B **81**, 094417 (2010).
6. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., Phys. Rev. B **86**, 024410 (2012).
7. M. Valldor, N. Hollmann, J. Hemberger et al., Phys. Rev. B **78**, 024408 (2008).
8. E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade et al., J. Sol. St. Electrochem. **9**, 547 (2005).

9. M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani et al., *Chem. Mater.* **18**, 490 (2006).
10. S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi et al., *Chem. Mater.* **20**, 6378 (2008).
11. E. V. Tsipis, D. D. Khalyavin, S. V. Shiryayev et al., *Mater. Chem. Phys.* **92**, 33 (2005).
12. S. Rasanen, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Chem. Lett.* **37**, 63 (2008).
13. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
14. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).
15. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
16. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1136 (2006).
17. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
18. M. Valkeapaa, M. Karppinen, T. Motohashi et al., *Chem. Lett.* **36**, 1368 (2007).
19. O. Chmaissem, H. Zheng, A. Huq et al., *J. Sol. St. Chem.* **181**, 664 (2008).
20. L. Sun and F. Banhart, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 193121 (2006).
21. Q. Zhan, R. Yu, L. L. He et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 196104 (2002).
22. Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapaa et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **131**, 4880 (2009).
23. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
24. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **322**, 1249 (2010).
25. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
26. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
27. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Confer. Ser.* **145**, 012076 (2009).
28. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **153**, 782 (2018).
29. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., *Неорганические материалы* **49**, 668 (2013).
30. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., *Известия РАН. Сер. физическая* **77**, 173 (2013).
31. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
32. Ch. Kruger, K. Conder, H. Schwer et al., *J. Sol. St. Chem.* **134**, 356 (1997).
33. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко и др., *ФТТ* **60**, 2459 (2018).
34. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **149**, 155 (2016).
35. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko et al., *Sol. St. Phen.* **233–234**, 145 (2015).