

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Столяренко Максим Сергеевич

**Влияние нестехиометрии по кислороду и замещения в
кобальтовой подсистеме на магнитные и структурные фазовые
переходы в редкоземельных кобальтатах $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R=\text{Y, Dy-}$
 $\text{Lu, } -0.05 < x < 0.2$)**

Специальность 1.3.12 – Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, доцент

Казей Зоя Александровна

Москва – 2025

Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор.....	13
1.1. Фрустрации обменного взаимодействия (теоретическое рассмотрение)	13
1.2. Фрустрации обменного взаимодействия в реальных системах	22
1.3. Редкоземельные кобальтиты $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$	25
1.3.1. <i>Общая информация</i>	25
1.3.2. <i>Y-кобальтиты</i> $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	30
1.3.3. <i>Кобальтиты с PZ ионами</i>	32
1.4. Анализ фрустраций в редкоземельных кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$	36
2. Образцы и методика эксперимента.....	42
2.1. Синтез образцов	42
2.2. Йодометрическое титрование	44
2.2.1. <i>Теоретическая часть</i>	44
2.2.2. <i>Экспериментальная часть</i>	46
2.3 Структурный анализ	49
2.4 Упругие свойства	51
2.5 Магнитные свойства	53
Экспериментальные результаты и обсуждение.....	57
3. Влияние небольшого отклонения от стехиометрии на структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)	57
3.1. Структурные свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	57
3.2. Магнитные свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	61

4. Структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0 - 0.06$) (магнитный РЗ ион с небольшой анизотропией).....	74
4.1. Структурные свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	74
4.2. Магнитные свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	79
4.3. Упругие свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	87
5. Влияние разбавления в фрустрированной подсистеме на структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)	92
5.1. Структурные свойства системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) ...	92
5.2. Упругие свойства системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$)	98
6. Структурные и магнитные фазовые переходы в стехиометрических РЗ кобальтатах RBaCo_4O_7 (магнитный РЗ ион с большой анизотропией). 100	
6.1. Система $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	100
6.1.1. Структурные свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	100
6.1.2. Магнитные свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	103
6.1.3. Упругие свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	107
6.2. Система $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	111
6.2.1. Структурные свойства системы $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	111
6.2.2. Упругие свойства системы $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$	115
6.3. Системы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$)	119
6.3.1. Структурные свойства систем $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$)	119
6.3.2. Упругие свойства систем $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$)	124
Выводы.....	129
Благодарности.....	131
Приложение.....	132

Синтез и подготовка образцов	132
Параметры йодометрического титрования	134
WinPlotr	136
PCREditor	138
Список использованной литературы.....	142

Введение

Актуальным направлением исследований в физике твердого тела является изучение магнитного поведения и физических свойств материалов, содержащих две или более связанных магнитных подсистем различной природы, образованных как локализованными $4f$ -электронами РЗ ионами, так и локализованными или зонными $3d$ -электронами. Одним из самых востребованных классов являются окисные и интерметаллические соединения редкоземельных $4f$ и переходных $3d$ элементов, для которых путем сложного замещения и дополнительной термообработки можно реализовать высокие значения требуемых магнитных характеристик.

Особый интерес представляют системы, топология кристаллической структуры которых обуславливает фрустрации обменного взаимодействия. Фрустрация или конкуренция обменных магнитных взаимодействий может быть связана в простейшем случае с геометрическим фактором в расположении ближайших соседей [1]. Конкуренция обменных магнитных взаимодействий имеет место также в “не фрустрированных” решетках, когда параметры обменного взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями становятся сравнимы по величине. В таких системах за счет деликатного баланса между различными вкладами в энергию, а также при наличии значительного числа дефектов и примесей, могут наблюдаться наряду с магнитоупорядоченным состоянием нетривиальные основные состояния типа спиновой жидкости и спинового стекла.

Фундаментальная значимость заявленной проблемы и ее актуальность определяются тем, что экспериментальные работы по изучению магнетизма фрустрированных и низкоразмерных материалов дают новую информацию о формировании и основного состояния и магнитном поведении магнетиков с конкурирующими взаимодействиями и дают возможность проверки теоретических моделей и предсказаний [1].

Исследованию природы и характера фазовых переходов и основного состояния в фрустрированных антиферромагнитных системах с различной

обменной топологией посвящено множество теоретических работ [2 - 4]. Высокие значения параметра фрустрации демонстрируют кластеры, цепочки и плоскости, содержащие треугольные мотивы в расположении магнитных катионов. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой КагOME и структурой пирохлора, основным структурным мотивом (структурной единицей, кластером) которых являются треугольники или тетраэдры, соответственно, объединенные углами [5 - 9]. Гексагональная решетка исследованных слоистых кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($R114$; симметрия $R\bar{6}_3mc$) состоит из объединенных углами тетраэдров CoO_4 , расположенных в чередующихся слоях КагOME и треугольных слоях, уложенных вдоль оси c . В этих соединениях подрешетка, образованная ионами кобальта, соответствует новой обменной топологии, где геометрическая фрустрация обусловлена наличием как тригональных бипирамид, так и треугольных кластеров. Первая является примером новой структурной единицы, которая раньше не наблюдалась в других фрустрированных системах.

Теоретически и экспериментально было показано, что в фрустрированных магнетиках дальний магнитный порядок при конечной температуре возникает при учете более слабых взаимодействий. Настоящая работа направлена на выявление различных факторов, влияющих на формирование основного состояния фрустрированных магнетиков с новой топологией, которые могут как способствовать, так и препятствовать установлению дальнего магнитного порядка. В рамках заявленной проблемы исследуется роль небольших искажений за счет структурного перехода, отклонения от стехиометрии, беспорядка различной природы, магнитной анизотропии на формирование магнитного порядка. Для получения более полной картины магнитного поведения исследованных объектов были проведены комплексные исследования структурных, упругих и магнитных свойств с привлечением теоретических работ по анализу магнитного поведения систем с различной топологией фрустраций.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании влияния

существенных факторов, таких как искажение кристаллической структуры, отклонение от стехиометрии, магнитная анизотропия, беспорядок при разбавлении фрустрированной системы на природу и характер фазовых переходов и основного магнитного состояния в фрустрированных кобальтатах $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с новым типом фрустрированного кластера.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Установление влияния отклонения от стехиометрии на искажение структуры и последующее установление дальнего магнитного порядка в серии слоистых кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) с контролируемым отклонением от стехиометрии с одним типом магнитных ионов в комплексных исследованиях структуры, упругих свойств, теплового расширения и статической магнитной восприимчивости, исследованное в работах [10, 11].
2. Установление влияния разбавления фрустрированной Co-подсистемы на фазовые переходы в серии слоистых кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) в комплексных исследованиях структуры, упругих свойств, теплового расширения, исследованное в работах [12, 13].
3. Установление влияния магнитной анизотропии, обусловленной ионом Er (случай небольшой анизотропии), на фазовые переходы и магнитное поведение в комплексных исследованиях структуры, упругих свойств, теплового расширения и статической магнитной восприимчивости.
4. Установление влияния магнитной анизотропии, обусловленной ионами Dy, Tm, Yb (случай большой анизотропии), на фазовые переходы в комплексных исследованиях структуры, упругих свойств, теплового расширения.

Научная новизна. Настоящая работа направлена на выявление существенных факторов, влияющих на фазовые переходы, магнитное поведение и формирование основного магнитного состояния фрустрированных магнетиков с новым типом фрустрированного кластера в комплексных исследованиях, включающих измерения структуры, упругих свойств, теплового расширения, статической магнитной восприимчивости и теплоемкости. Объектами исследования стали серии слоистых кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$),

$\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Измерения были дополнены численными расчетами в рамках модели среднего поля для упорядоченной/разупорядоченной Co-подсистемы и кристаллического поля для РЗ подсистемы, соответственно.

В настоящей работе впервые установлен и детально исследован характер искажения структуры в сериях кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), которое существенно влияет на установление дальнего магнитного порядка во фрустрированной Co-подсистеме. Выявлено влияние на искажение структуры отклонения от стехиометрии, разбавление в Co-подсистеме и типа РЗ иона.

Обнаружено нетривиальное магнитное поведение фрустрированной подсистемы в стехиометрическом кобальтите YBaCo_4O_7 и его модификации при небольшом отклонении от стехиометрии. Предложено качественное объяснение наблюдаемому тренду в магнитном поведении системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$).

Впервые прослежена связь структурных и магнитных переходов в RBaCo_4O_7 с магнитными РЗ ионами, имеющими различную величину и знак магнитной анизотропии. Показано, что поведение Co-подсистемы определяется доминирующими антиферромагнитными взаимодействиями Co - Co. При этом поведение РЗ подсистемы объясняется влиянием кристаллического поля и наличием слабого эффективного поля со стороны фрустрированной упорядоченной/частично упорядоченной Co-подсистемы.

Теоретическая и практическая значимость работы. В настоящей работе впервые исследованы структурные, упругие и магнитные свойства для серии фрустрированных кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). В результате комплексного анализа представленных данных были получены приоритетные сведения о структурных и магнитных фазовых переходах, а также о влиянии фрустрации на формирование основного магнитного состояния. Были выявлены ключевые факторы, влияющие на формирование дальнего

магнитного порядка. Кроме того, в рамках исследования удалось определить условия дополнительной термообработки, позволяющие контролировать отклонение от стехиометрии, что имеет важное значение для практического применения.

Степень достоверности результатов, полученных в ходе исследования, обеспечена применением современного сертифицированного оборудования на всех этапах работы. Эксперименты проводились в условиях полной воспроизводимости экспериментальных данных, а также с учётом сравнения ряда полученных свойств с данными, представленными в научной литературе. Результаты диссертационной работы прошли рецензирование и были опубликованы в отечественных и международных журналах.

Положения, выносимые на защиту:

1. В серии слоистых кобальтитов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}$) со нестехиометрическими составами ($x < 0.1$) поведение и значение ромбического искажения $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$ остаются схожими с соединениями при $x = 0$, в то время как при $x > 0.1$ структура остается неискаженной вплоть до гелиевых температур, что обуславливает различное магнитное поведение фрустрированной Co системы.

2. Стехиометрические образцы YBaCo_4O_7 обнаруживают два магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 105 \text{ K}$ и $T_{N2} = 70 \text{ K}$, которые отчетливо проявляются на упругих/магнитоупругих свойствах, а также на термоостаточной намагниченности (TMR ; наведенном магнитном моменте $M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$). При отклонении от стехиометрии $x \sim 0.1, 0.2$ переход при $T_{N1} = 105 \text{ K}$ быстро размывается, тогда как переход при $T_{N2} = 70 \text{ K}$ становится более выраженным и обнаруживает ферромагнитную компоненту и остаточный момент $\sim 10^{-3}$ и $10^{-2} \mu_B$, соответственно.

3. Разбавление фрустрированной Co подсистемы в образцах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ не приводит к изменению значения ромбического искажения $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$, но при этом уменьшает температуры T_S и T_{N1} фазовых переходов. Вследствие беспорядка структурные и магнитные переходы в закаленных соединениях с

фрустрациями обменного взаимодействия размыты, но отчетливо проявляются на образцах после отжига.

4. В стехиометрических кобальтатах $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Dy} - \text{Lu}$) вклад в магнитные свойства от редкоземельной подсистемы доминирует ниже 150 К и определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от фрустрированной Со-подсистемы с дальним или ближним магнитным порядком. В кобальтатах с ионами Er и Y поведения фрустрированной Со-подсистемы подобны, тогда как магнитные ионы Dy, Tm, Yb обуславливают подавление дальнего магнитного порядка.

Апробация работы. По основным результатам работы были сделаны доклады в рамках Международного молодежного научного форума «Ломоносов» (Москва, Россия, 2020, 2022).

По теме диссертации опубликовано 9 статей в отечественных и зарубежных научных журналах из списка ВАК, входящих в перечень Scopus и Web of Science:

1. 2024 Structural and magnetic transformations in the system $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)

Z.A. Kazei, M.M. Markina, V.V. Snegirev, M.S. Stolyarenko

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 603, p. 172251

2. 2023 Система $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$): от антиферро- к ферромагнетизму

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

в журнале Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 164, № 1 (7), с. 100-106

3. 2023 Фазовые переходы в фрустрированном кобальтите $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$

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

в журнале Физика твердого тела, издательство Наука (СПб.), том 65, № 9, с. 1568-1593

4. 2022 Структурные переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ при разбавлении Co подсистемы

Казей З.А., Снегирев В.В., Столяренко М.С., Редчиц П.Е.

в журнале Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 162, № 5(11), с. 767-777

5. 2022 Особенности искажения структуры при фазовом переходе в разбавленных кобальтитах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$)

Казей З.А., Снегирев В.В., Столяренко М.С., Камилов К.И., Ханов Л.Н.

в журнале Физика твердого тела, издательство Наука (СПб.), том 64, № 11, с. 1767-1773

6. 2021 Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x \approx 0, 0.06$) при небольшом отклонении от стехиометрии

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

в журнале Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 160, № 11, с. 689-698

7. 2020 Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x \approx 0, 0.03$) при небольшом отклонении от стехиометрии

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

в журнале "Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики", том 112, № 3, с. 189-195

8. 2020 Сравнительные исследования фрустрированных кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии по кислороду ($x \leq 0.2$)

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

в журнале Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 158, № 9, с. 492-503

9. 2018 Поведение кобальтовой и редкоземельной подсистем в фрустрированных кобальтитах $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Казей З.А., Снегирев В.В., Столяренко М.С., Пигальский К.С., Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Лавров А.Н.

в журнале Физика твердого тела, издательство Наука (СПб.), том 60, № 12, с. 2459-2468

Личный вклад автора состоит в синтезе ряда образцов слоистых кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), тестировании образцов, подбора условий синтеза и дополнительной термообработки для получения заданного значения x отклонения от стехиометрии, определении кислородного индекса. Вклад автора состоит также в выполнении экспериментов по измерениям структурных, упругих свойств и магнитных (совместно с соавторами) свойств фрустрированных магнетиков, обработке экспериментальных данных, сопоставлении их с данными других методик и численных расчетов в модели среднего поля для фрустрированной Co -подсистемы и кристаллического поля для R3 подсистемы. Совместно с руководителями была осуществлена постановка задачи исследования, планирование экспериментов, обсуждение результатов, их научная интерпретация и написание публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, двух приложений и списка литературы из 115 наименований. Общий объем работы составляет 157 страниц, включая 63 рисунка, 5 таблиц, 23 формулы.

1. Литературный обзор

1.1. Фрустрации обменного взаимодействия (теоретическое рассмотрение)

Фрустрации (“frustration” – разочарование) возникают в замкнутой цепочке с произвольным числом спинов, для которой произведение констант спин-спиновых взаимодействий вдоль цепочки отрицательно. При этом оказывается невозможным одновременно удовлетворить минимуму энергии парных взаимодействий при обходе по цепочке. Фрустрации возникают вследствие определенной топологии кристаллической структуры (геометрические фрустрации) и часто приводят к вырождению основного состояния системы [14].

Исследованию природы и характера основного состояния в фрустрированных антиферромагнитных системах с различной обменной топологией посвящено множество теоретических и экспериментальных работ [2 - 4]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой КагOME и структурой пироклора, основным структурным мотивом (структурной единицей, кластером) которых являются треугольники или тетраэдры, соответственно, объединенные углами [5 - 9]. В слоистых кобальтатах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ подрешетка, образованная ионами кобальта, соответствует новой обменной топологии (*Рисунок 1*), где геометрические фрустрации обусловлены наличием как тригональных бипирамид, так и треугольных кластеров. Первая является примером новой структурной единицы, которая раньше не наблюдалась в других фрустрированных системах. Гексагональная решетка этих соединений (симметрия $R\bar{3}m$) состоит из объединенных углами тетраэдров CoO_4 [15], расположенных в чередующихся слоях КагOME и треугольных слоях, уложенных вдоль оси c (*Рисунок 2*).

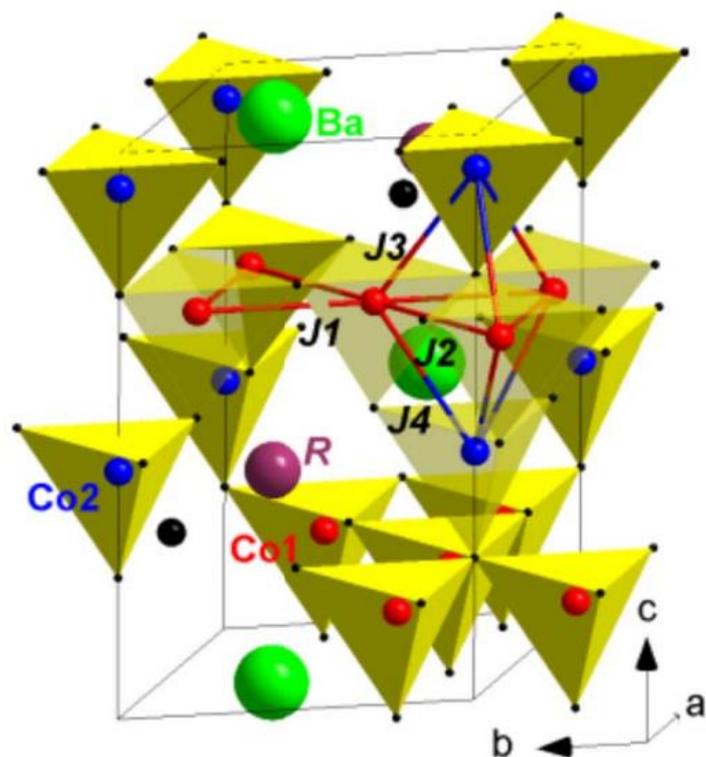


Рисунок 1. Схематическое изображение гексагональной кристаллической структуры в виде тетраэдрической CoO_4 сетки с общими углами. Ионы кобальта в слоях Кагоме и треугольных слоях обозначены красным цветом $Co1$ и синим цветом $Co2$, соответственно. Четыре неэквивалентных параметра обмена, J_1 , J_2 , J_3 и J_4 показаны сплошными линиями [2]

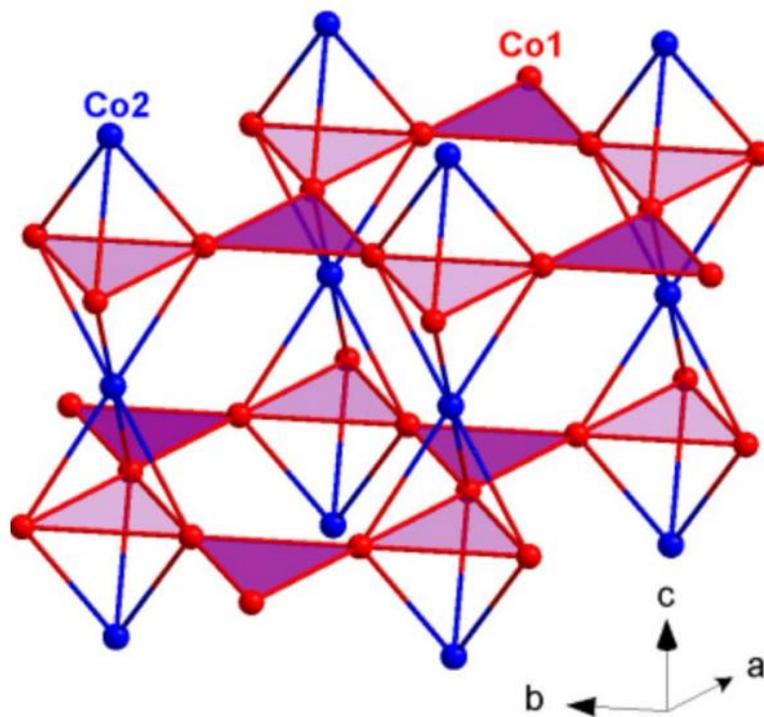


Рисунок 2. Решетка ионов кобальта [2]

Изучение фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке позволит получить ответ на ряд вопросов, связанных с критическим поведением фрустрированных спиновых систем [16]. Для понимания основных особенностей магнетизма систем с фрустрациями обменного взаимодействия, рассмотрим простой гамильтониан с антиферромагнитными и/или ферромагнитными взаимодействиями только между ближайшими соседями:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

где спины \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j , взаимодействующие с энергией J_{ij} , представлены классическими трехкомпонентными ортами, а величина спина включена в обменные параметры J_{ij} которые положительны для ферромагнитных F -взаимодействий и отрицательны для антиферромагнитных AF -взаимодействий.

Сначала рассмотрим случай на плоскости. В нефрустрированном антиферромагнетике на квадратной решетке каждый спин может быть антипараллелен спином всех своих соседей [17] (*Рисунок 3а*). На треугольной решетке такая конфигурация невозможна: три соседних спина не могут быть попарно антипараллельны, чтобы сохранялось антиферромагнитное взаимодействие (*Рисунок 3б*). Основные состояния кластера спинов Гейзенберга имеют нулевой суммарный спин, поэтому векторная сумма элементарной группы спинов должна быть равна нулю. Кластер из трех спинов образует уникальную структуру треугольника (*Рисунок 3с сверху*), для которого нет внутренних степеней свободы; в то время как кластер с четырьмя взаимосвязанными спинами, симметрично расположенными по углам тетраэдра, недостаточно ограничен: вырожденное основное состояние имеет две внутренние степени свободы параметризованные углами θ и φ (*Рисунок 3с снизу*).

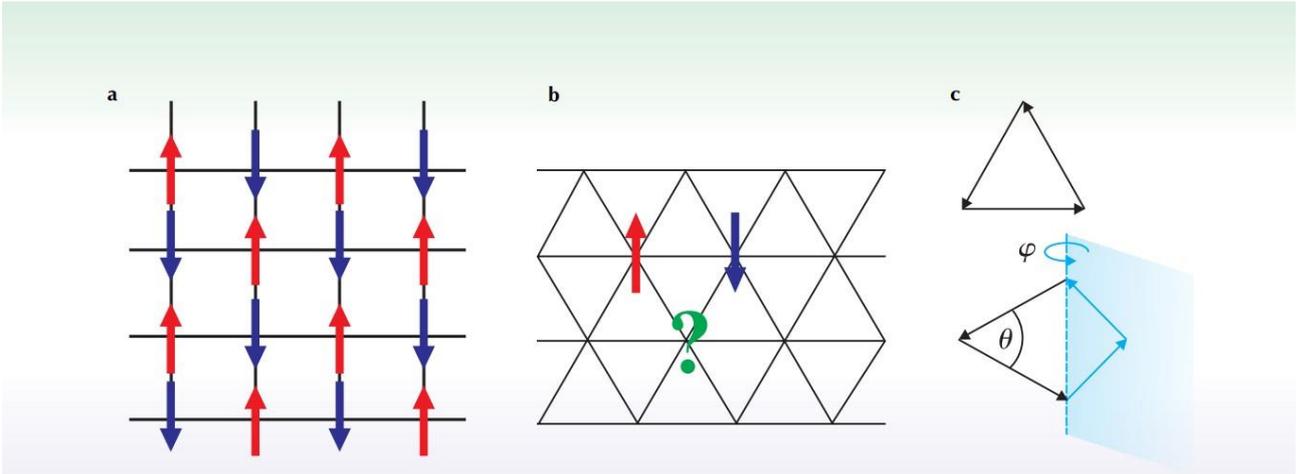


Рисунок 3. Примеры фрустрированных и нефрустрированных основных состояний [17]

Наиболее отчетливо фрустрации обменного взаимодействия можно представить в системе трех спинов с одинаковыми по модулю константами спин-спинового взаимодействия J_{ij} [14]. В случае ферромагнитного взаимодействия ($J_{ij} > 0$) между всеми тремя спинами или антиферромагнитного взаимодействия ($J_{ij} < 0$) между двумя парами спинов (для третьей пары взаимодействие имеет ферромагнитный знак) основное состояние системы единственно (Рисунок 4а). Такие конфигурации соответствуют положительному произведению констант спин-спиновых взаимодействий вдоль замкнутой цепочки [16, 18].

Гамильтониан (1) для случая одинакового обменного взаимодействия с ближайшими соседями можно переписать в виде:

$$H = -\frac{1}{2}J_{in} \left[\left(\sum_i \mathbf{s}_i \right)^2 - \sum_i s_i^2 \right], \quad (2)$$

из которого видно, что для канонических фрустрированных кластеров, таких как треугольник и тетраэдр, основными состояниями будут конфигурации, удовлетворяющие условию $\sum_i \mathbf{s}_i = 0$. То есть, в случае изолированной системы трех спинов с только антиферромагнитных взаимодействием треугольник имеет неколлинеарное 120° состояние, которое соответствует единственному энергетическому минимуму. Однако для случая пространственной треугольной модели, состоящей из бесконечного множества ионов, и отрицательного произведения констант взаимодействий вдоль цепочки (отрицательные

константы взаимодействия между одной или тремя парами спинов) при заданной ориентации двух спинов третий спин в отдельном треугольнике в соответствии с обменной константой может занять два энергетически одинаковых положения [19] (Рисунок 4б).

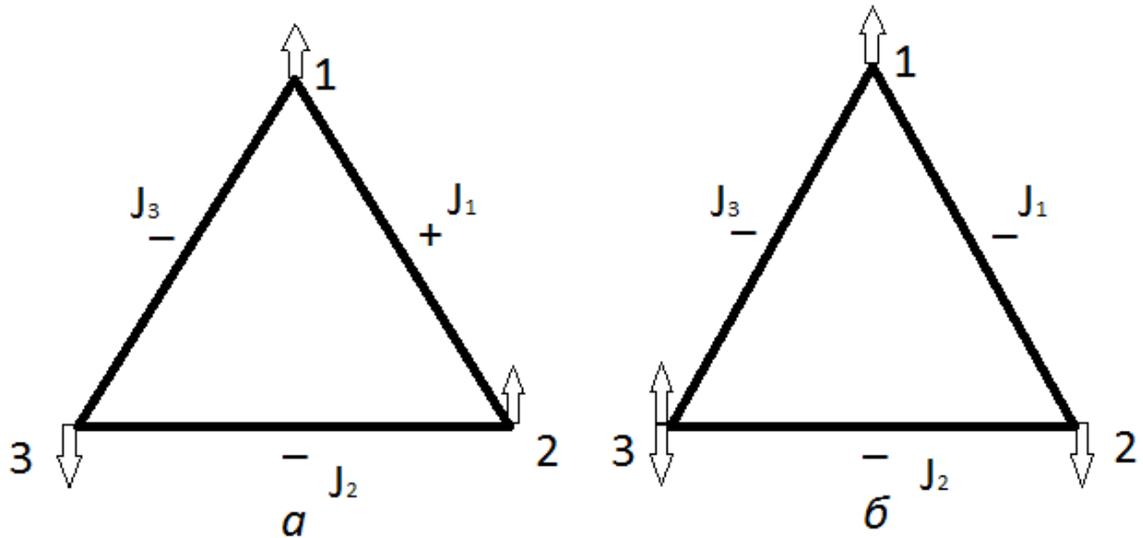


Рисунок 4. Фрустрации в системе из трех спинов

В гамильтониане (2) чаще всего ограничиваются обменными взаимодействиями только с ближайшими соседями и небольшим числом обменных параметров J_{ij} . Степень геометрической фрустрации в кластере можно определить с помощью функции ограничения, $F_c = E_f / E_b$, где E_f - энергия основного состояния фрустрированной спиновой конфигурации, а E_b - “базовая” энергия гипотетического расположения спинов, в котором все взаимодействия между парами спинов удовлетворяются (соответствуют минимуму энергии). F_c колеблется от -1 для случая без фрустрации к $+1$ для полностью фрустрированного случая.

Основная конфигурация структурной единицы (кластера), соответствующая минимуму ее энергии, легко получается из условий $\partial E / \partial \theta_i = 0$, $\partial^2 E / \partial \theta_i^2 > 0$ (углы θ_i характеризуют ориентацию спинов в выбранной системе координат в спиновом пространстве). Это рассмотрение приводит, как уже было сказано, к 120° взаимной конфигурации спинов для треугольника и 109° взаимной конфигурации спинов для тетраэдра.

Для изолированного треугольника минимуму энергии обменного взаимодействия соответствуют две конфигурации с углами между спинами: 1- $\{\theta_{12} = \frac{2\pi}{3}, \theta_{13} = \frac{4\pi}{3}\}$ и 2- $\{\theta_{12} = \frac{4\pi}{3}, \theta_{13} = \frac{2\pi}{3}\}$. Эти конфигурации отличаются направлением вращения спина при движении от 1-го к 3-му спину: 1-я конфигурация – против часовой стрелки (положительная хиральность), 2-я – по часовой стрелке (отрицательная хиральность) и не переводятся одна в другую простыми осями симметрии.

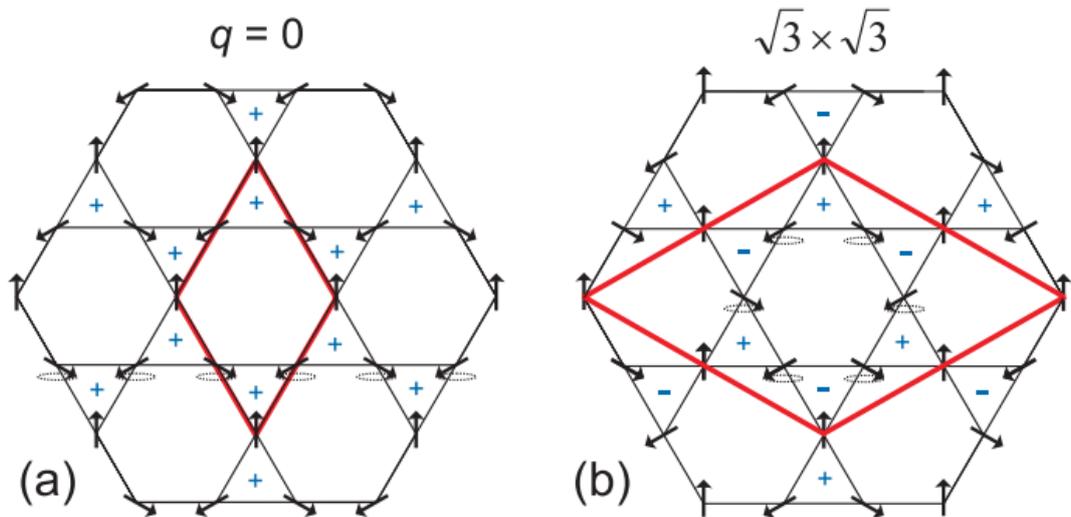


Рисунок 5. Однородная (a) и шахматная (b) типы хиральностей [4]

При переходе от изолированного треугольника к плоской двумерной решетке КагOME можно использовать треугольники с одинаковой хиральностью (однородная структура) или треугольники с разной хиральностью упакованные, например, в шахматном порядке (ступенчатая/шахматная структура). Таким образом, в приближении классической модели Гейзенберга AF связанных ближайших соседних спинов в решетке КагOME, основное состояние сильно вырождено и характеризуется конкурирующими хиральными спиновыми структурами [4]. Спины имеют относительную ориентацию 120 градусов в каждой треугольной единице, так что локальная сумма спинов равна нулю. Однако имеются конкурирующие структуры, которые характеризуются либо однородной, либо шахматной хиральностью (Рисунок 5).

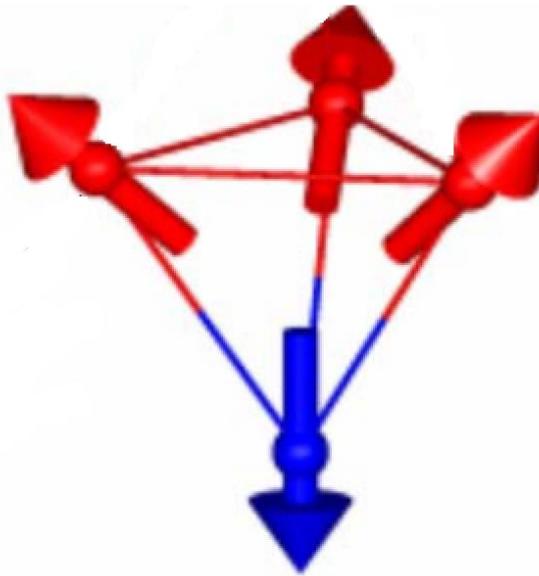


Рисунок 6. Одиночный тетраэдрический кластер [2]

Для конфигурации из четырех ионов (тетраэдрический кластер) спины в треугольном основании выходят из плоскости, так что их три проекции, перпендикулярные треугольнику, в сумме будут компенсировать спин четвертого иона (Рисунок 6). Для этой спиновой конфигурации углы между всеми спинами ($S_i S_j$) составляют 109° (оси третьего порядка или пространственные диагонали куба). Отметим, что в этом случае, конфигурация 109° не является единственным основным состоянием, поскольку любая спиновая структура с $\sum_i S_i = 0$ имеет такую же низкую энергию.

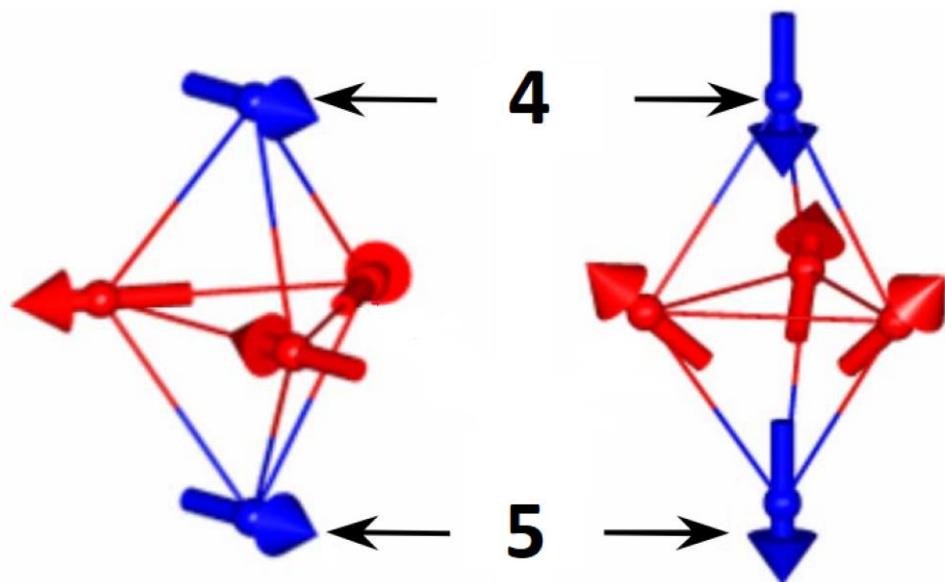


Рисунок 7. Одиночные бипирамиды [2]

В тригональной бипирамиде не все пять спинов обменно связаны между собой, поскольку между апикальными спинами, обозначенными цифрами 4 и 5 (*Рисунок 7*), нет обменных цепочек, соответствующих взаимодействию ближайших соседей.

Однако для бипирамиды с единственным обменным интегралом $J = J_1 = J_2$, гамильтониан (2) можно просто переписать в виде (точно до константы C):

$$H = -\frac{1}{2}J\left[\left(\sum_{i=1}^5 S_i\right)^2 - 2S_4S_5 + C\right] \quad (3)$$

Эта формула также предполагает значение $\sigma = \sum_i S_i = 0$ для минимизации энергии. Однако для тригональной бипирамиды с одинаковым обменным параметром между всеми ближайшими соседями условие нулевого суммарного момента не является единственным для определения основного состояния. Кроме того, уравнение (3) указывает, что возможными основными состояниями являются только параллельное расположение спинов S_4 и S_5 , в соответствии с конфигурациями, найденными в моделировании методом Монте-Карло (Monte Carlo, MC). Этот вывод подтверждается также исследованием функции статической спин-спиновой корреляции SSC вдоль оси c .

Таким образом, только конфигурации с параллельными (согласно условию минимизации члена S_4S_5) апикальными спинами может минимизировать обменную энергию кластера (*Рисунок 7*). Это дополнительное условие ограничивает количество основных состояний, но не сокращает их число до одной конкретной конфигурации, как в случае с изолированным треугольником. Внутренние степени свободы, которые можно изменять, не меняя энергию бипирамидального кластера, можно представить в виде двух угловых параметров, обозначенных углами θ и φ (*Рисунок 8*). Примеры некоторых конфигураций кластера основного состояния с трехмерным и планарным расположением спинов показаны выше (*Рисунок 7*). Энергия этих конфигураций $E_f = 3.5 J$, что дает уровень геометрической фрустрации

$F_c = -7/18$. Таким образом, в “иерархии фрустрированных кластеров” бипирамида располагается между треугольником и тетраэдром.

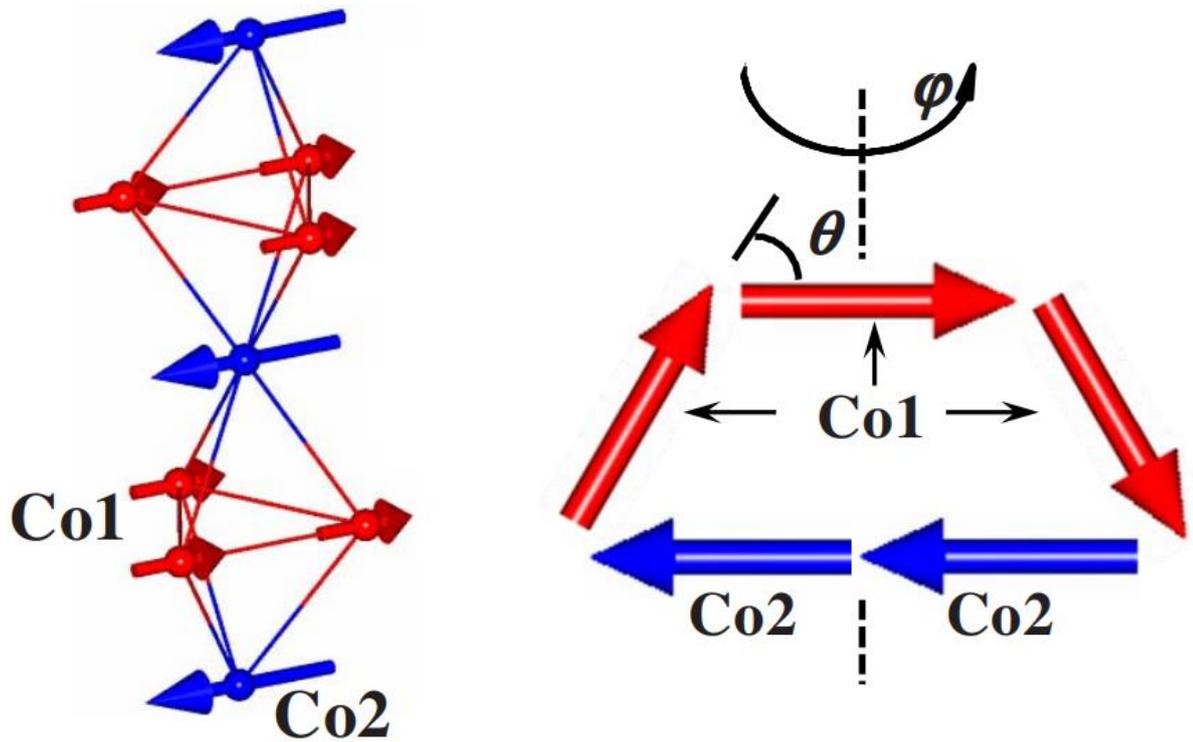


Рисунок 8. Внутренние степени свободы θ и ϕ [2]

Для структуры слоистых кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ при высокой температуре установлены две пространственные группы: гексагональная $P6_3mc$ и тригональная $P3_1c$. Для гексагональной структуры все суперобменные цепочки эквивалентны, и имеется только один параметр обмена J , тогда как для тригональной (и ниже) структуры следует рассматривать четыре параметра: J_1 , J_2 , J_3 и J_4 (Рисунок 1): первые два внутри плоскостей КагOME, обозначенные как “плоскостные” J_{in} , а последние два между слоями КагOME и соседними треугольными слоями, обозначенные как “внеплоскостные” J_{out} . Анализ показывает, что разница обменных параметров J_{in} внутри слоя КагOME не превышает 5% и с хорошим приближением можно использовать только один обменный параметр. При этом понижении симметрии до тригональной $P3_1c$ влияет главным образом на внеплоскостные обменные взаимодействия J_{out} [2].

1.2. Фрустрации обменного взаимодействия в реальных системах

Обобщение на случай объемной модели позволяет найти кристаллические структуры, которые наиболее способствуют возникновению фрустраций [17]. На примере треугольников видно, что вырождение основного состояния для фиксированного числа спинов максимально, если количество ограничений, т. е. число связей между соседними треугольниками, минимально. Для этого идеально подходят решетки, состоящие из кластеров с общими вершинами. Например, в двумерной решетке КагOME каждый ион принадлежит только двум треугольникам (Рисунок 9a). При таком подходе наиболее вырожденной и, таким образом, наиболее фрустрированной решеткой, легко реализуемой для трех или менее измерений, является решетка, состоящая из тетраэдров с общими вершинами, т. е. решетка пирохлора (Рисунок 9b). А чередование треугольных слоев и слоев КагOME более удобно увидеть в перспективе (Рисунок 10).

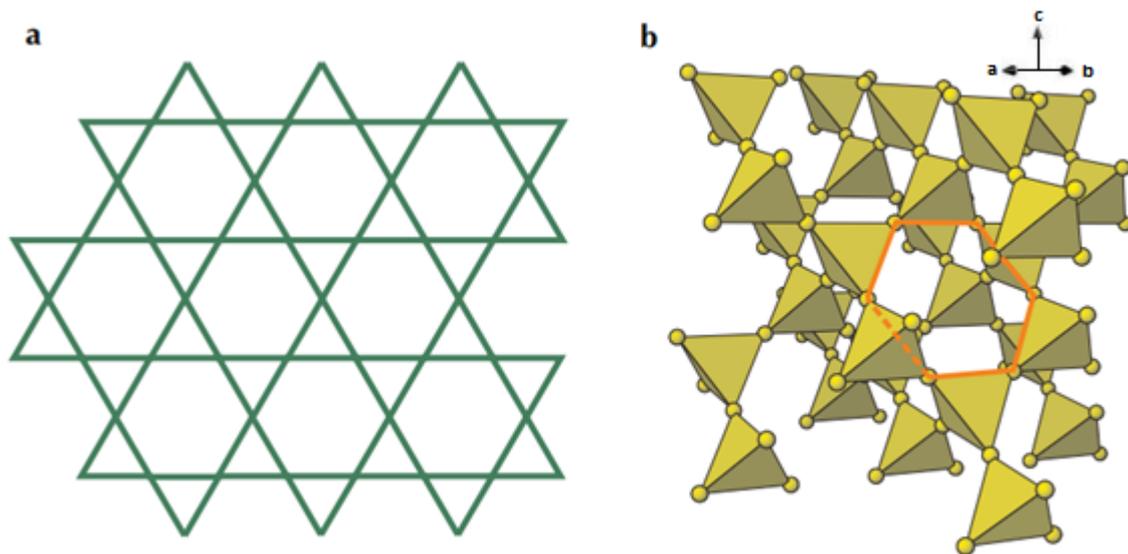


Рисунок 9. Примеры 2D- и 3D фрустрированных кристаллических решеток (справа - классическая структура тетраэдров в изоструктурном пирохлору соединении $A_2B_2O_7$: указаны положения ионов кислорода, формирующие октаэдрические и тетраэдрические пустоты; A, B – металлы)

Геометрически фрустрированные системы остаются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований последних лет [12, 20 - 25] благодаря тому, что практически в каждом фрустрированном

антиферромагнетике реализуется специфический сценарий достижения основного состояния, тогда как в нефрустрированных антиферромагнетиках происходит формирование Неелевского порядка при единственной температуре T_N . Следствием фрустраций в магнитной системе, кроме вырождения основного состояния, является также отсутствие дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [26, 27]. Геометрические фрустрации, обуславливающие формирование нетривиальных основных магнитных состояний, часто наблюдаются в оксидах переходных металлов, структура которых содержит двумерные и трехмерные фрагменты, с общими углами, гранями и ребрами (шпинели $ZnCr_2O_4$, РЗ соединения $Gd_2Ti_2O_7$). При этом магнитные моменты ионов в решетке связаны конкурирующими обменными взаимодействиями, стремящимися упорядочить спины с одной стороны параллельно, с другой стороны антипараллельно [20]. Поэтому в таких соединениях чаще всего отсутствует дальний порядок даже при низких температурах. Вместо него образуются состояния типа “спинового стекла” или “спиновой жидкости”, то есть состояния с неупорядоченной ориентацией спина.

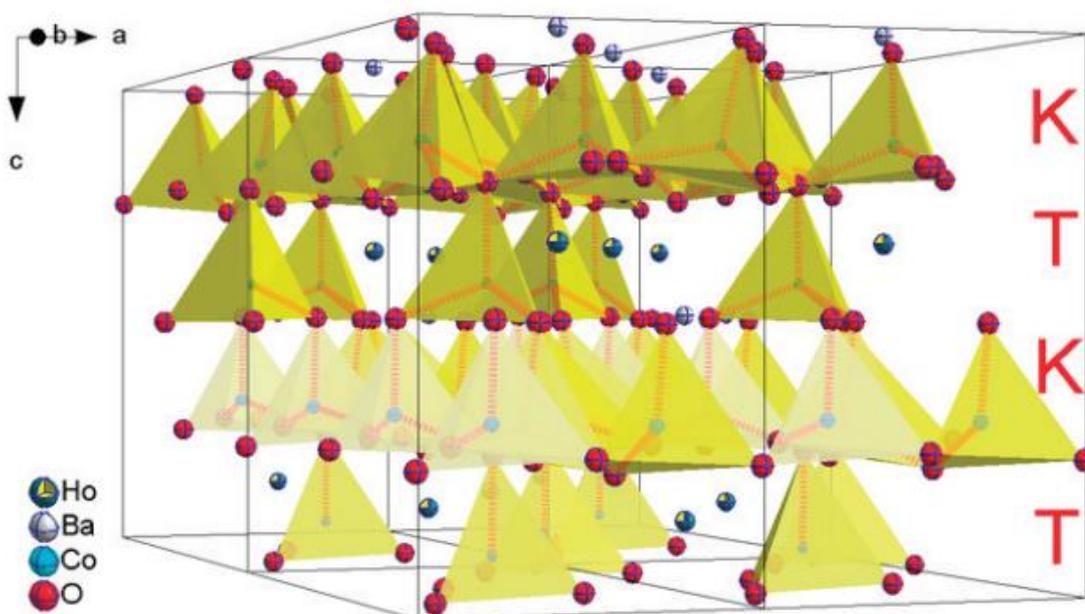


Рисунок 10. Вид в перспективе четырехкратной элементарной ячейки в низкотемпературной фазе $HoBaCo_4O_7$. Слои Кагоме и треугольные слои тетраэдров CoO_4 обозначены буквами 'K' и 'T' [28]

Примером пространственной структуры, составленной из многих «треугольников» являются, например, соединения $KCr_3(SO_4)_2(OD)_6$ и $(H_3O)V_3(SO_4)_2(OH)_6$, структура которых состоит из слоев КагOME. Основное состояние решетки КагOME является сильно вырожденным по энергии, так как имеется много состояний, в которых спины части ионов могут иметь несколько ориентаций, соответствующих минимуму энергии, т.е. одно и то же расположение ионов различается магнитной структурой (Рисунок 11). Тем самым антиферромагнитное упорядочение удовлетворяет большому количеству макроскопических состояний. Фрустрации в такой системе могут быть сняты при учете деформации решетки или более слабых взаимодействий, приводящих к нарушению равенства обменных констант [29]. В этом случае одно из состояний иона становится энергетически более выгодным и фрустрации снимаются. Примечательно, что это явление не увеличивает вырождение решетки КагOME настолько, чтобы привести к дальнему магнитному упорядочению, но оно соответствует одной энергии из многих основных состояний. В этих состояниях «спиновой жидкости» присутствуют сильные корреляции между спинами ближайших соседей, но длина корреляции мала (порядка межатомного расстояния).

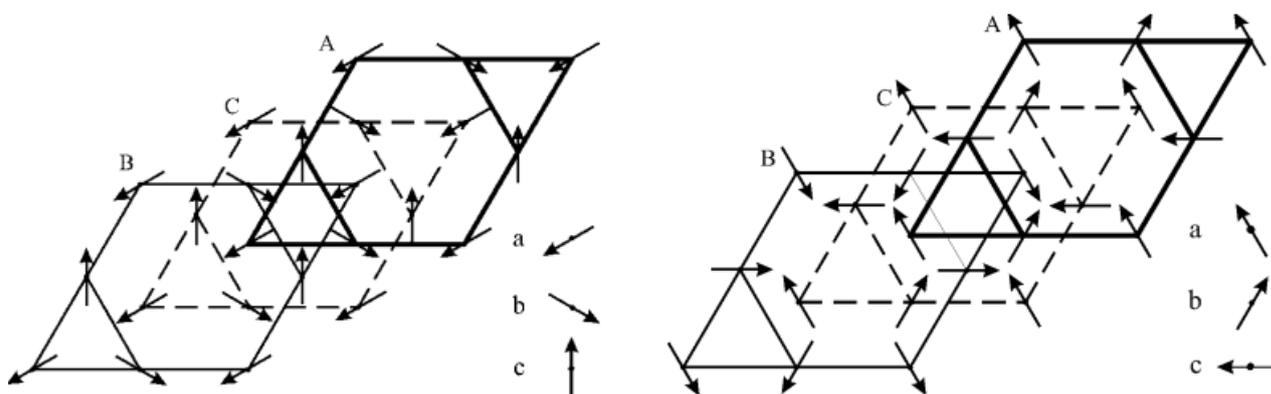


Рисунок 11. Магнитные структуры $KCr_3(SO_4)_2(OD)_6$ (слева) и $(H_3O)V_3(SO_4)_2(OH)_6$ (справа) [29]

Искажение кристаллической структуры или различные слабые взаимодействия/возмущения, такие как взаимодействия со следующими соседями, локальная анизотропия, локальные искажения в решетке, дипольные

взаимодействия, тепловые флуктуации и т. д., приводящие к нарушению равенства обменных констант и др., могут снимать или уменьшать вырождение основного состояния, что благоприятствует возникновению дальнего магнитного порядка [30, 31]. Такие структуры с фрустрированными состояниями представляют большой интерес в качестве модельных систем и были предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [32, 33].

1.3. Редкоземельные кобальтиты $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$

1.3.1. Общая информация

Среди систем с геометрическими фрустрациями особый интерес представляют редкоземельные кобальтиты $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$ (переменная x обозначает отклонение от стехиометрии по кислороду). Эти соединения демонстрируют большое разнообразие интересных физических и структурных свойств, обусловленных сочетанием в структуре смешанной валентности кобальта и связанных фрустрированных треугольной решетки и решетки Кагоме. В целом слоистые редкоземельные (РЗ) кобальтиты $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$ 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. [3, 15, 34 - 41].

Слоистые кобальтиты $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$ образуются с ионами Y, Ca и тяжелыми РЗ ионами, начиная с Tb (Tb - кобальтит синтезируется только с небольшим замещением в кобальтовой подсистеме, например $\text{Co}_{3.95}\text{Al}_{0.05}$). Кристаллическая структура кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P3_1c$) пространственной группой [12]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои Кагоме. В этой сетке из тетраэдров катионы R и Ba

занимают октаэдрические и кубооктаэдрические позиции, соответственно (Рисунок 12). В стехиометрических соединениях кобальтитов с трехвалентным R3 ионом присутствуют разновалентные ионы кобальта Co^{2+} и Co^{3+} , неупорядоченно распределенные по двум типам тетраэдрических позиций [26]. Соотношение 3:1 для ионов Co^{2+} и Co^{3+} следует из условия электронейтральности молекулы в целом: катионы R^{3+} , и Ba^{2+} отдают 5 электронов, а 4 иона Co - оставшиеся 9 электронов из 14 электронов, приходящихся на 7 анионов O^{2-} .

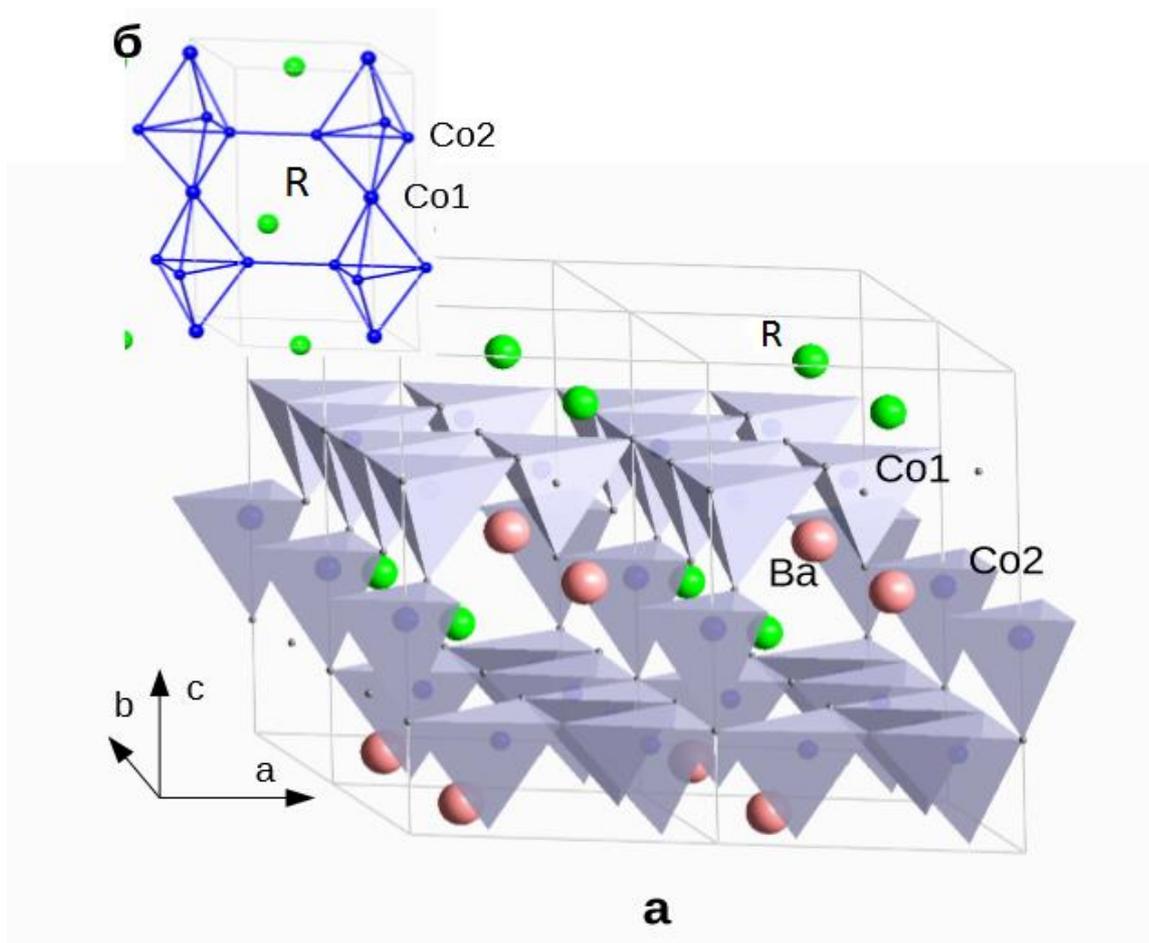


Рисунок 12. Кристаллическая структура $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (a – общая схема, б – тетраэдры с Co^{2+} и Co^{3+})

Соотношение разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ или $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, а также изменением содержания кислорода $(7+x)$. Структура 114 является довольно открытой и подвижной, что позволяет ей поглощать значительное количество избыточных атомов кислорода. Это дает

возможность изучать влияние средней валентности в Со-подсистеме на фазовые переходы и физические свойства этих фрустрированных соединений [15]. В бесконечной плоской сетке из связанных треугольников фрустрации в магнитной системе приводят к вырожденному основному состоянию и отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [27]. Небольшое искажение структуры в стехиометрических кобальтатах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме ниже температуры T_S структурного перехода [31, 42]. Таким образом, снимающий фрустрацию структурный переход далее сказывается на магнитном поведении Со-подсистемы.

Структурный фазовый переход в РЗ кобальтатах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ приводит к понижению симметрии от гексагональной при высоких температурах до ромбической при понижении температуры и сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств [14, 43 - 45]. Температура перехода T_S , зависящая от типа РЗ иона, монотонно повышается при увеличении радиуса РЗ иона от 165 К для Lu- до 310 К для Y-соединений. Выше комнатной температуры расположены температуры для Dy- и Ho-кобальтитов. Для Ho114 T_S составляет 355 К [28].

Соединения $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным содержанием кислорода изучены недостаточно. В работах [46 - 50] подробно описан синтез этих соединений и исследовано изменение избытка кислорода в зависимости от условий синтеза. Было обнаружено отличие в процессах сорбции/десорбции для соединений с разными РЗ ионами: рост максимальной температуры поглощения и количества кислорода при росте ионного радиуса. Также подтвердилось изменение кристаллической структуры за счет поглощения кислорода при высоких температурах и возвращение в исходное состояние при удалении «лишнего» кислорода [48, 51]. Отметим, что существуют интервалы температур (200-450 и 660-1050 °С), в которых в соединениях превалирует сорбция, т. е. увеличение содержания кислорода при нагревании от комнатной температуры, а в

оставшихся диапазонах – десорбция кислорода (*Рисунок 13*; кривые получены при нагревании в кислороде со скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1100°C).

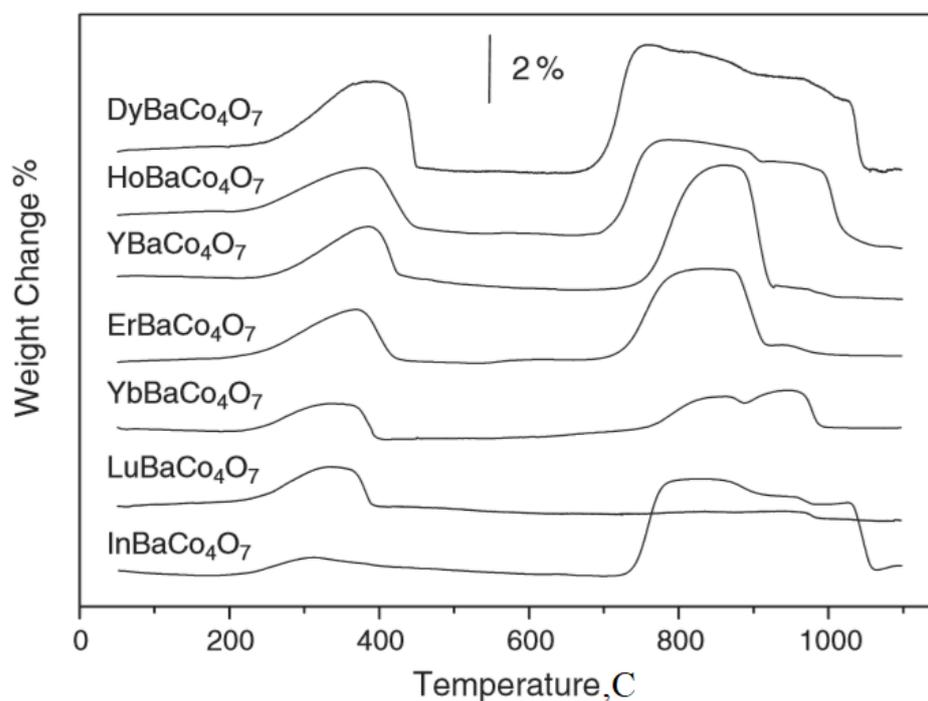


Рисунок 13. Изменения массы образцов из-за процессов абсорбции и десорбции кислорода в различных кобальтитах [48]

Более подробно проводились исследования содержания кислорода для $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при изменении температуры (*Рисунок 14*). Термогравиметрические измерения объемных (3-10 г) образцов керамики показали, что температурная зависимость равновесной концентрации кислорода имеет ступеньки: почти полная десорбция кислорода $x \approx 0.05$ при $T = 500^{\circ}\text{C}$ и насыщение $x \geq 1.4$ при температуре ниже 270°C . Время, за которое кобальтит выходил на насыщение по кислороду, составляло до 200 часов, причем процессы десорбции и абсорбции воспроизводились при термоциклировании. Стоит отметить, что кобальтиты $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ достигают насыщения в процессе адсорбции при дополнительном давлении быстрее (при $P = 100$ кПа и $T = 275^{\circ}\text{C}$ время насыщения до $x \approx 1.0$ составляет около 10 мин), и процесс после десорбции полностью воспроизводится при термоциклировании [51 -53].

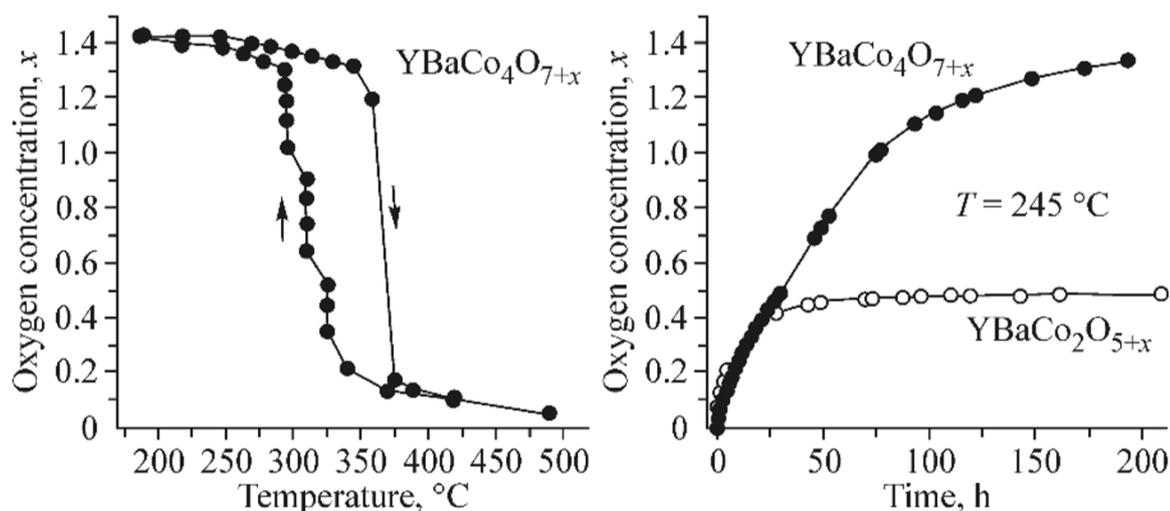


Рисунок 14. Содержание кислорода в YBaCo_4O_7 (слева – при термоциклировании от 200 до 500 °C, справа – при термообработке при 245 °C; атмосферное давление) [47]

При анализе рентгенограмм кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ были выявлены структурные различия образцов с разным содержанием кислорода [19, 26, 44]. Стехиометрические образцы имеют искаженную структуру, близкую к гексагональной, тогда как при небольшом отклонении от стехиометрии искажение гексагональной структуры отсутствует. По-видимому, из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода в решетке, структура становится дефектной, что препятствует согласованному упорядочению локальных структурных искажений по всему образцу. В такой структуре фрустрации сохраняются и, соответственно, развитие дальнего магнитного порядка затрудняется.

В работе [54] показано, что родственные соединения $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{6-x}$ также обладают способностью к поглощению кислорода, и способность удерживать кислород на грамм материала уменьшается с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента, главным образом из-за увеличения молекулярной массы образца. При этом температуры абсорбции и десорбции кислорода снижаются с увеличением размера РЗ катионов из-за увеличения критического радиуса перехода, т. е. минимального радиуса полости между катионами, через которую происходит миграция кислорода [51, 54]. Также отмечается, что синтез кобальтитов при более низких температурах (800 °C вместо 1200 °C) приводит к увеличению скорости поглощения, но снижению емкости [55], что

связано с уменьшением размеров частиц. Большая эффективная площадь поверхности улучшает кинетику процесса, в то время как структура становится менее дефектной, и абсорбция ухудшается.

1.3.2. Y-кобальтиты $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Соединения $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ характеризуются наличием магнитной 4f-редкоземельной и 3d-кобальтовой подсистемами. Замещение магнитных R3 ионов немагнитным ионом иттрия позволяет изучать эффекты, связанные только с кобальтовой подсистемой. Для кобальтита с ионами Y при температуре $T_S \sim 313$ К происходит структурный переход первого рода и понижение симметрии от гексагональной/тригональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_0 \approx a_h$, $b_0 \approx \sqrt{3}a_h$) [19, 26]. Структурный переход приводит к снятию фрустраций, и ниже T_S сначала возникают магнитные корреляции: появляется ближний магнитный порядок, а затем, согласно экспериментам по нейтронной дифракции, возникает трехмерное антиферромагнитное упорядочение в Co-подсистеме при $T_{M1} \sim 105$ К с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [27, 35, 56]. При $T_{N2} \sim 70$ К наблюдается второй магнитный фазовый переход, обусловленный спиновой переориентацией в Co-подсистеме [13, 57] и не вызывающий дальнейшего понижения симметрии. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры $\theta_{CW} = -508$ К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [27, 35, 58 - 60]. Кроме того, обнаружено сильное влияние отклонения от стехиометрии по кислороду на структуру низкотемпературной фазы и магнетизм: однофазные образцы с $x > 0.08$ сохраняют свою тригональную симметрию $P3_1c$ до 6 К. Соответственно, нестехиометрические образцы демонстрируют только короткодействующие магнитные корреляции ниже 100 К, в отличие от трехмерного антиферромагнитного упорядочения в соединении $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.0}$.

которое претерпевает понижение симметрии до орторомбической при 315 К [61].

Влияние замещения магнитными и немагнитными ионами $M = \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ni}$ в Y-кобальтатах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ на поведение Co-подсистемы исследовано в ряде работ [62 - 66]. С помощью измерений намагниченности и удельной теплоемкости было получено, что при разбавлении ионов кобальта двух- или трехвалентными катионами Zn, Al, Ga, Ni в слоях Кагоме, замещение изменяет соотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, что сильно влияет на величину и температуру аномалий, соответствующих установлению дальнего магнитного упорядочения, на кривых магнитной восприимчивости и теплоемкости. Это приводит к быстрому уменьшению магнитного вклада в удельную теплоемкость в широком диапазоне температур [62]. С увеличением концентрации Zn соотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в слоях Кагоме уменьшается. При разбавлении Zn с концентрацией $x = 1$ и 2 в слоях Кагоме будет занята немагнитными ионами $1/3$ и $1/2$ позиций, соответственно. При $x = 3$ слои Кагоме полностью заполнены Zn, и магнитный обмен возможен только между Co^{3+} в разреженных слоях. Уменьшение концентрации магнитных ионов приводит к снижению температуры упорядочения, и, в результате, аномалии восприимчивости, указывающее на магнитное замораживание спиновой системы, для замещения $x = 0, 1, 2, 3$ в Co-подсистеме были обнаружены при температурах $T = 66, 27, 15, 3$ К, соответственно.

При разбавлении ионами Ni (максимальное значение $x \sim 5\%$) на кривых магнитной восприимчивости и электропроводности наблюдается смещение аномалий, обусловленных структурным переходом от тригональной $P3_1c$ фазы до орторомбической $Pbn2_1$ при T_S , в область более низких температур. Температуры перехода, сопровождающегося гистерезисом, составляют $T_S = 310$ К и ~ 230 К для $x = 0$ и для $x = 0.2$, соответственно. В результате ослабления магнитной связи низкотемпературное трехмерное антиферромагнитное состояние становится менее устойчивым, что облегчает переход к тригональной фрустрированной высокотемпературной фазе [65].

Разбавление ионами Al^{3+} или Ga^{3+} приводит к уменьшению или увеличению объема элементарной ячейки, соответственно, но для обоих катионов физические свойства обнаруживают подавление структурного перехода в замещенных Y-кобальтитах, которые остаются неискаженными вплоть до низких температур [64].

1.3.3. Кобальтиты с РЗ ионами

Для РЗ кобальтитов с магнитными РЗ ионами структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождающегося аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Критическая температура структурного перехода T_S , также как и параметры решетки, монотонно повышается при увеличении радиуса РЗ иона и для ионов Ho – Tb, Y лежит выше комнатной температуры [26, 46]. Это искажение структуры при фазовом переходе в РЗ кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме, которые имеют место при $T_N < T_S$ [31, 42]. Кобальтиты с тяжелыми РЗ ионами активно исследовались на предмет адсорбции кислорода [46 - 67]. Обнаружено, что замещение ионов иттрия РЗ ионами немного сдвигает диапазоны адсорбции и десорбции: температура десорбции кислорода первой зоны (около 300 К) уменьшается с уменьшением радиуса РЗ иона, в то время как температура адсорбции кислорода второй зоны (около 850 К) увеличивается с уменьшением радиуса РЗ иона. Количество адсорбированного кислорода при низкой температуре уменьшается с уменьшением радиусов РЗ ионов. Замена Co на Fe практически не влияет на процессы адсорбции кислорода, поскольку ион Fe имеет такую же переменную валентность, как и ион Co. Однако замена Co на Zn препятствует поглощению кислорода из-за стабильной валентности иона Zn.

Влияние нестехиометрии по кислороду на структурные и магнитные фазовые переходы, природу основного магнитного состояния, а также на структурные, упругие, транспортные свойства РЗ кобальтитов остаются

малоисследованными [10]. В кобальтитах с магнитными РЗ ионами необходимо учитывать как наличие магнитного момента РЗ иона, так и взаимодействие редкоземельной и кобальтовой подсистем. Поведение РЗ подсистемы и ее взаимодействие с Со-подсистемой в РЗ кобальтитах также исследовано недостаточно.

Соединение $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$, которое исследовано наиболее подробно, кристаллизуется в тригональной фазе $P3_1c$, а при разбавлении Dy немагнитными ионами Са происходит структурный переход от высокосимметричной тригональной фазы к низкосимметричной орторомбической $Pbn2_1$ фазе [68]. Для $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ наблюдается отчетливый магнитный переход около 75 К, который, по мнению авторов, подтверждает существование фазы Гриффитса [69]. Измерения восприимчивости на переменном токе показывают, что этот пик магнитной восприимчивости не зависит от частоты. Это исключает состояние спинового стекла, при этом у иона Dy^{3+} обнаруживается значительный парамагнитный момент [45], на фоне которого переход в Со-подрешетке едва заметен. Отметим, однако, что технология получения образцов в работе [68] позволяет предположить, что исследуемые в этой работе соединения могут быть нестехиометрическими по кислороду.

Далее следует выделить группу кобальтитов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$. В работе [45] была подробно изучена кристаллическая структура Tm-соединения, уточнены положения всех ионов в ячейке и подтвержден структурный переход с понижением симметрии от гексагональной к орторомбической при $T_S \approx 240$ К. Исследования Tm-кобальтита показали, что температуры структурного и магнитного переходов, определенные по кривым теплоемкости и магнитной восприимчивости, составляют $T_S = 224$ К и $T_M = 105$ К [70].

Исследования упругих свойств серии РЗ кобальтитов RBaCo_4O_7 выявили закономерности изменения характера и величины аномалий модуля Юнга и внутреннего трения по РЗ ряду от Lu до Er [71 - 73]. Смягчение модуля Юнга RBaCo_4O_7 при понижении температуры, свидетельствующее о нестабильности

кристаллической структуры, сопровождается обратным скачком при структурном фазовом переходе первого рода. При переходе от Lu- к Yb-кобальтиту смягчение модуля упругости и скачок при фазовом переходе уменьшаются на порядок, в то время как температура перехода T_S и гистерезис ΔT_S увеличиваются.

Соединения с ионами Lu и Yb, которые находятся в конце РЗ ряда, обладают наименьшими объемами элементарной ячейки и более низкими температурами структурных переходов. Согласно исследованиям упругих свойств [71] Lu- и Yb- кобальтиты обнаруживают максимальные скачки модуля Юнга и имеют температуры структурных переходов $T_S \approx 140$ К и $T_S \approx 170$ К для $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$, соответственно. Рентгеновские исследования показывают, что Yb-кобальтит претерпевает структурный фазовый переход первого рода при 175 К из тригональной к орторомбической симметрии, и в данном соединении при температуре ниже 80 К развивается трехмерное антиферромагнитное упорядочение с дальним порядком [44]. В работах [74, 75] исследовано изменение метрики решетки и тепловое расширение кобальтита Yb114 вплоть до комнатной температуры. Магнитные, структурные и нейтронографические измерения кобальтита Lu114 на монокристаллических образцах обнаруживают аномалии магнитной восприимчивости при температурах $T_{N1} = 70$ К и $T_{N2} = 50$ К [30, 76 - 78]. Также при термоциклировании в отличие от других соединений семейства в Lu-кобальтите имеет место структурный переход второго рода при $T_S = 165$ К без гистерезиса. Рентгеноструктурные исследования Lu-кобальтита подтвердили пространственную группу $R\bar{6}3mc$ для высокосимметричной гексагональной фазы [43, 79].

В серии кобальтитов магнитное поведение $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ с диамагнитными ионами Ca^{2+} заметно отличается. Зарядовое упорядочение, т. е. преимущественное расположение ионов Co^{2+} и Co^{3+} в слоях Кагоме и треугольных слоев, соответственно, в сочетании с большим искажением структуры отвечает, как считается, за ферримагнитное состояние в $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

[35, 36, 80]. Для $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, в отличие от фрустрированного магнетика YBaCo_4O_7 , смягчение модуля Юнга и гистерезис на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в парамагнитной области невелики, а аномалия при магнитном переходе, наоборот, увеличивается почти на порядок. Это отличие может свидетельствовать о различном характере развития дальнего магнитного порядка для двух кобальтитов [19]. Также отмечается корреляция между величиной искажения кристаллической структуры, снимающей фрустрации обменных взаимодействий, и магнитным поведением этих кобальтитов.

Другими достаточно исследованными и схожими с соединениями R114 являются кобальтиты состава $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (R112). Подробно изучено в этой группе соединение с ионом иттрия $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ [81 - 84], у которого стехиометрическому составу соответствует $x = 0.5$. Кристаллическая структура $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ имеет орторомбическую симметрию $Pnma$ с элементарной ячейкой $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (удвоенный размер ячейки по a , b , c направлениям) в диапазоне температур 190 – 295 К. Ниже $T_C \sim 290$ К появляется дальнейшее магнитное упорядочение, при котором спонтанная намагниченность обусловлена упорядочением спинов в октаэдрической подрешетке. Магнитная структура выше 260 К определяется изотропными отрицательными обменными взаимодействиями между магнитными ионами Co в октаэдрической и тетраэдрической позициях. При 260 К происходит фазовый переход в антиферромагнитную структуру за счет тепловых возбуждений магнитных моментов на диамагнитных ионах кобальта. При температуре ниже 190 К формируется новый тип антиферромагнитного упорядочения. Перестройка спиновой структуры сопровождается изменением симметрии кристаллической структуры $2a_p \times 2a_p \times 2a_p \rightarrow 2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Стоит отметить, что для образца с дефицитом по кислороду $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ соседние ионы кобальта с ненулевыми магнитными моментами связаны антиферромагнитно, но из-за неэквивалентных октаэдрических позиций, занятых ионами кобальта в различных спиновых состояниях, возникает спонтанная намагниченность.

Также проведено подробное магнитное исследование кобальтитов $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+x}$ с РЗ ионами [85 - 92]. Соединения $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+x}$ проявляют сложное магнитное поведение, зависящее от редкоземельного иона, содержания кислорода и переменной валентности в кобальтовой подрешетке. Переходы в парамагнитной области между различными спиновыми состояниями Co^{3+} ($S = 0, 2$) наблюдались при $T < 350 \text{ K}$ для $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb . Было обнаружено, что спиновый переход слабо зависит от содержания кислорода и может быть обнаружен при концентрациях кислорода, варьирующихся в пределах 5.3–5.5. Очевидное влияние редкоземельных ионов обнаружено на магнитных свойствах соединений при низкой температуре. Соединения $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+x}$ проявляют слабый ферромагнетизм, тогда как соединения на основе тяжелых редкоземельных элементов – парамагнитное поведение [85]. Для соединений на основе тяжелых РЗ элементов подсистема Co начинает упорядочиваться ниже T_C и действует противоположно взаимодействию R-R и препятствует упорядочению РЗ элементов, что приводит к парамагнитному состоянию. С понижением температуры отрицательное соотношение R-Co увеличивается. Взаимодействие R-Co вместе с отрицательным взаимодействием Co-Co увеличивает эффективное магнитное поле, действующее на редкоземельные элементы. Это приводит к тому, что подсистема R упорядочивает моменты, противоположные моментам Co . Таким образом, намагниченность уменьшается, и в соединениях на основе Gd и Tb наблюдается переход, подобный антиферромагнитному. Конкурирующие ферромагнитные и антиферромагнитные взаимодействия в Gd_{112} приводят к переходам типа $\text{F} - \text{AF}$ при низких температурах, которые могут варьироваться в зависимости от легирования или магнитного поля [86, 87].

1.4. Анализ фрустраций в редкоземельных кобальтитах $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$

Расчеты в приближении среднего поля для редкоземельных кобальтитов $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_4\text{O}_{7+x}$ предсказывают появление дальнего магнитного порядка при определенном соотношении J_{out}/J_{in} между обменными параметрами

(внеплоскостными, J_{out} , и внутриплоскостными, J_{in}). Расположение спинов в упорядоченном состоянии показано ниже (Рисунок 15), где структура представлена в виде двух отдельных слоев с относительными координатами кобальта $z < 0.5$ и $z > 0.5$. В этой магнитной структуре экваториальные спины Co1 в треугольных основаниях бипирамидальных кластеров параллельны друг другу и антипараллельны апикальным спинам Co2. Таким образом, расчеты демонстрируют принципиальную разницу между идеальной бипирамидальной топологией для слоистых кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ и тетраэдрической решеткой пирохлора, в которой в приближении среднего поля дальний порядок не предсказывается.

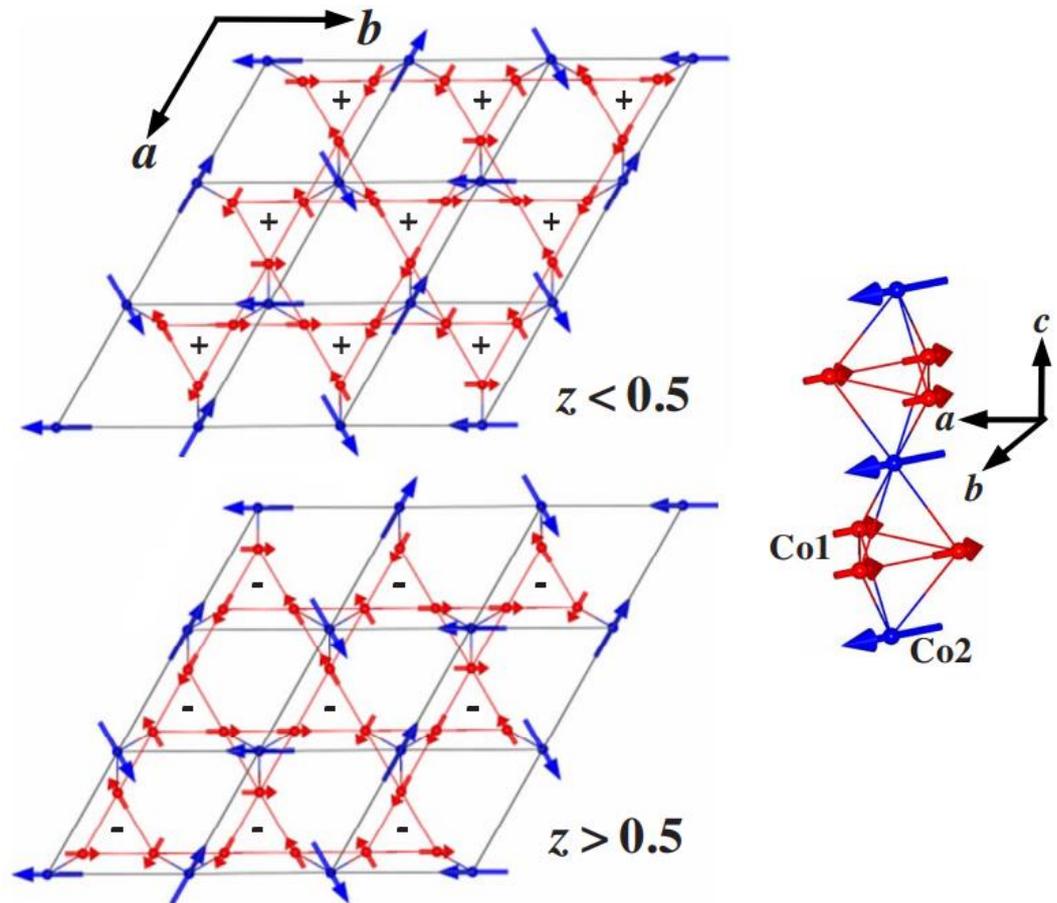


Рисунок 15. Конфигурация спинов, соответствующую упорядоченному состоянию для случая эквивалентных взаимодействий в плоскости и вне плоскости. Спины в треугольной подрешетке и подрешетке Кагоме показаны большими синими и маленькими красными стрелками, соответственно. Структура представлена в виде двух отдельных слоев с относительными координатами кобальта $z < 0.5$ и $z > 0.5$. Отдельно справа показан бипирамидальный кластер [2]

В работе [2] в приближении среднего поля, а также методом моделирования Монте-Карло получена фазовая диаграмма для слоистых кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ для различных значений обменных параметров J_{out} и J_{in} и определены условия реализации различных магнитных фаз: неупорядоченной фазы DS (disordered state), частично упорядоченной фазы POS (partially ordered state; спиновое упорядочение в POS фазе происходит только в слоях Кагоме, тогда как треугольная подрешетка остается неупорядоченной) и фазы с дальним магнитным порядком с утроенной в (ab) плоскости магнитной ячейкой. Таким образом, понижение симметрии до тригональной $P31c$ может эффективно способствовать дестабилизации дальнего магнитного упорядочения в составах $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$.

Более детальное исследование природы и характера основного состояния в слоистых кобальтитах $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ было получено моделированием по Монте-Карло с использованием стандартного метода Метрополиса [2, 93]. Для этого использовался бокс с открытыми граничными условиями, содержащий 45864 спина ($21 \times 21 \times 13$ суперячеек), размер которого выбрался для оценки спиновых корреляций до десятых соседей по направлению c и до девятых/восемнадцатых соседей в плоскости ab для треугольной подрешетки и подрешетки Кагоме.

Для наиболее симметричного случая с единственным обменным параметром в системе $J_{in} = J_{out}$ [3] было показано, что наличие объединенных углами бипирамид приводит к квазиодномерному порядку вдоль оси c в апикальной позиции $\text{Co}2$, тогда как 120° - корреляции этих спинов в плоскости ab быстро затухают и не превышают нескольких элементарных ячеек, что обычно наблюдается в спиновых жидкостях. Условие основного состояния $\sum_i \mathcal{S}_i = 0$ для каждой бипирамиды предполагает существование аналогичных корреляций и в слое Кагоме (Рисунок 8). Отмечается, что одномерное упорядочение спинов в позиции $\text{Co}2$ является следствием уникальной обменной топологии соединений $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ и не имеет аналогов в других известных фрустрированных системах.

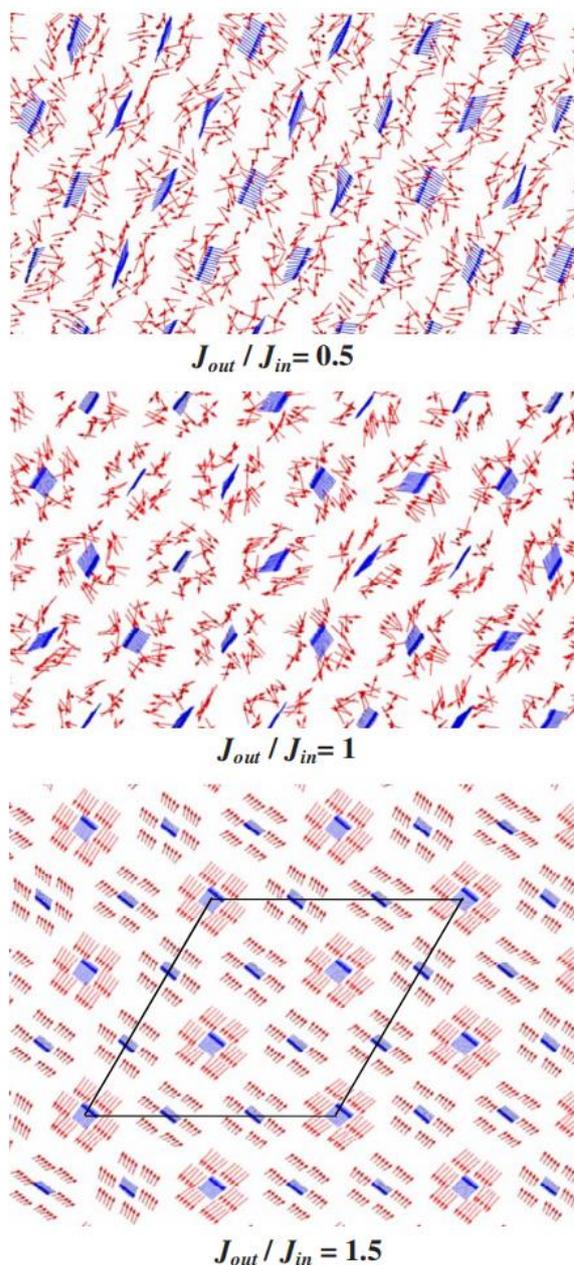


Рисунок 16. Фрагмент $21 \times 21 \times 13$ суперячейки, демонстрирующий расположение спинов, полученное при моделировании методом Монте-Карло с различными соотношениями J_{out}/J_{in} . Вид в перспективе вдоль оси c . Для случая $J_{out}/J_{in} = 1.5$ показана магнитная элементарная ячейка в плоскости ab

Это приводит к сильно анизотропному рассеянию нейтронов плоскости (hhl) в обратном пространстве, наблюдаемому на эксперименте: интенсивность хорошо локализована вдоль оси c^* и гораздо меньше вдоль направления $a^* + b^*$ (можно говорить о «квази»-дальнодействующих корреляциях вдоль направления c). Увеличение J_{out} приводит к постепенному увеличению 120° -корреляций в плоскости (ab) и при отношении $J_{out}/J_{in} = 1.5$ происходит переход к трехмерному дальнему порядку (Рисунок 16), в согласии с расчетами в

модели среднего поля. Показателем упорядоченного состояния является пренебрежимо медленное затухание корреляционной функции во всех направлениях.

При учете двух отличающихся обменных интегралов гамильтониан (3) переписывается в виде:

$$H = -\frac{1}{2}J_{in}[(S_1 + S_2 + S_3 + S_4^* + S_5^*)^2 - 2S_4^*S_5^* - C], \quad (4)$$

где S_i^* — перенормированные апикальные спины ($S_i^* = J_{out}/J_{in} S_i$ и C — константа $C = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^{*2} + S_5^{*2}$). Это выражение ясно показывает, что минимум энергии также соответствует нулевому общему моменту и параллельным апикальным спинам. Ниже критического отношения $J_{out}/J_{in} = 1.5$ угловой параметр θ не фиксируется в основном состоянии. Диапазон значений, в котором этот параметр может изменяться без изменения энергии кластера, зависит от J_{out}/J_{in} и уменьшается с увеличением этого отношения. Для $J_{out}/J_{in} = 1.5$ условия основного состояния требуют, чтобы все спины в базовом треугольнике положение Co1 были антипараллельны апикальным спинам положение Co2. Таким образом, единственное возможное значение равно нулю, и поэтому эта конфигурация не вырождена.

В слоистых кобальтитах с гексагональной симметрией все параметры обмена, как ожидается, будут почти равны. Однако соответствующие химические замещения и/или наличие тригональных искажений, как обнаружено экспериментально, могут изменить соотношение между внеплоскостными J_{out} и внутривплоскостными J_{in} взаимодействиями. В рамках приближения среднего поля с изотропным гамильтонианом Гейзенберга дальний порядок с вектором распространения $\mathbf{k} = \mathbf{a}^*/3 + \mathbf{b}^*/3$ в точке симметрии К имеет место при конечной температуре для $J_{out}/J_{in} > 0.7$. Ниже этого значения доминирующие моды Фурье являются бездисперсионными, и выбор конкретного волнового вектора невозможен. Упорядоченное состояние в приближении среднего поля состоит из коллинеарных бипирамидальных кластеров, расположенных в плоскости (ab) , и образующих 120° -конфигурации. Эта спиновая структура является основным состоянием системы

также в моделировании Монте-Карло для $J_{out}/J_{in} > 1.5$. Ниже этого критического отношения наблюдается квазиодномерное упорядочение спинов, принадлежащих треугольным слоям, вдоль оси c .

В заключении этого раздела отметим, что, вопрос о природе и фрустрированности основного состояния в сетке Кагоме и влиянии на него различных факторов остается до сих пор открытым. Согласно предсказаниям для классического АФ Гейзенберга, шахматная хиральная структура предпочтительнее [94, 95] из-за существования локальных мод нулевой энергии, так называемых дефектов флюгера. Эти моды, являющиеся обычными вращениями спина на шестиугольниках, вызывают большее вырождение; таким образом, работает механизм энтропийного отбора порядка через беспорядок [96]. Согласно моделированию Монте-Карло, доменные стенки в шахматной хиральной структуре перемещаются дефектами флюгера, которые, по-видимому, разрушают дальний хиральный порядок [95] и могут привести к остаточной энтропии по аналогии со льдом [97] и системами спин-лед [98]. Квантовые флуктуации также благоприятствуют шахматной хиральной структуре [99]. Однако неясно, является ли основное состояние состоянием с дальним порядком. Макроскопическое классическое вырождение основного состояния может быть устранено квантовыми флуктуациями [100]; с другой стороны, для спиновых димеров $S = 1/2$ в синглетном состоянии [101] ожидается неупорядоченное квантовое основное состояние спиновой жидкости.

2. Образцы и методика эксперимента

2.1. Синтез образцов

Одним из первых синтезировал редкоземельные кобальтиты $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ Валдор, применив метод твердотельного синтеза в несколько стадий [102, 103], который актуален и до настоящего времени [34, 46, 104]. Стоит отметить, что исследователи разработали много различных способов синтеза [59, 105]. В данной работе исследуются поликристаллические образцы $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$, синтезированные по керамической технологии независимо в двух разных местах: в Новосибирском институте неорганической химии имени А. В. Николаева (ИНХ СО РАН) и аспирантом в лаборатории физического факультета МГУ.

Сотрудники института имени А. В. Николаева, синтезируя образцы $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$, применяли оксиды R_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 , предварительно отожженные на воздухе при 800, 400 и 700 °С, соответственно. Синтезирование было выполнено в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100 °С с промежуточным измельчением. Каждый этап завершался закалкой образца при температуре 900 – 950 °С. Чтобы добиться нужного уровня кислорода и его равномерного распределения по всему объёму, образцы керамики, прошедшие обжиг в вакууме при температуре 500 °С, подвергались дополнительной термической обработке [14, 106].

Образцы, которые мы получили, были созданы с помощью аналогичного метода из оксидов R_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 . Перед этим мы провели анализ потерь массы реактивов при прокаливании. Прокаливание проводилось при температурах 800, 400 и 700 градусов Цельсия в течение четырёх часов.

Состав шихты кобальтита $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ рассчитывался исходя из стехиометрического соотношения катионов 1:1:4 (с учетом поправок на потери веса; «стехиометрическая» шихта) и компоненты шихты взвешивались на электронных весах (с точностью $\Delta m \sim 0.0001$ г; итоговая масса шихты $m \sim 5$ г). После навешивания исходная шихта измельчалась и перемешивалась

(“гомогенизировалась”) в течение полутора часов в механической мельнице и прессовалась в прямоугольной пресс-форме с постепенным увеличением давления (с несколькими паузами для выравнивания внутренних напряжений) до максимального усилия $\sim 10 - 12$ кН. Спрессованный брусок подвергался твердофазному синтезу в муфельной печи при 1100 °С в течение 7 часов.

Затем спеченный образец повторно перемалывался в механической мельнице в течение полутора часов и прессовался. Перед прессованием к полученному порошку добавлялся $0.5 - 1$ мл 2% раствора поливинилового спирта. Использование поливинилового спирта способствует получению более плотных керамик без трещин за счет уменьшения трения между частицами смеси при прессовании. Прессование образца на второй стадии проводилось в аналогичных условиях и спрессованный брусок отжигался при 1200 °С в течение 20 часов. После второго отжига образец медленно охлаждался в выключенной печи - отожженный образец.

В ходе работы было выявлено содержание в конечных образцах, полученных из “стехиометрической” шихты, $\sim 3 - 4$ % примесной фазы R3 оксида, поэтому была дополнительно синтезирована серия кобальтитов “-4%”, где шихта составлялась с учетом соответствующего дефицита R_2O_3 . Дополнительно нами были приготовлены закаленные образцы, которые имеют существенно другие свойства по сравнению с отожженными из-за другого содержания кислорода. Закаленные образцы кобальтитов были получены в результате дополнительной закалки на воздух от 1200 °С отожженного образца. Более подробно процедура синтеза и подготовка образцов к измерениям описана в Приложении *ниже* в разделе 6.1.

Далее в работе будут рассматриваться:

А) R114_chem – образцы, полученные от сотрудников Новосибирского института неорганической химии имени А. В. Николаева.

Б) R114_stoich – образцы, приготовленные нами из стехиометрической шихты.

В) R114_-4% – образцы, приготовленные нами из шихты с дефицитом оксида РЗ (-4%).

Г) у некоторых образцов в названии может быть дополнительно указано:

- “q”/Q, что означает последующую закалку образца от 1200 °
- “dry”/Т, что означает последующую дополнительную термообработку при 200 °С
- “vac”/А, что означает последующий дополнительный отжиг в вакууме при 500 °С

Способы получения образцов кобальтитов в ИНХ СО РАН и в лаборатории физического факультета МГУ в общем не отличаются. Полученные нами образцы были аттестованы при помощи порошковой дифрактометрии (описание по методу Ритвальда) и было проведено сравнение параметров решетки с кобальтитами, полученными ранее в ИНХ СО РАН.

Например, для Тm-кобальтита, при комнатной температуре описывающегося гексагональной симметрией $R\bar{6}3m$, образцы имеют близкие параметры решетки (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки Тm-кобальтита разных серий.

	a, А	b, А	c, А
Tm114_chem	6.272	6.272	10.232
Tm114_stoich	6.277	6.277	10.240
Tm114_-4%	6.284	6.284	10.251

2.2. Йодометрическое титрование

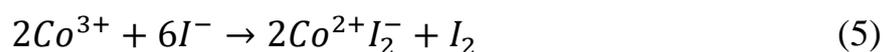
2.2.1. Теоретическая часть

Наши первоначальные исследования РЗ кобальтитов показали, что содержание кислорода не является стехиометрическим и может изменяться в зависимости от технологии синтеза или внешних условий хранения (количество кислорода варьируется примерно от 6.95 до 7.5 атомов на одну формульную

единицу). Определение точного количества кислорода в наших образцах является важной частью работы, так как избыток кислорода вызывает изменения структуры образца. Для определения кислорода производилось йодометрическое титрование образцов.

В данной работе для определения содержания кислорода в редкоземельных кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ успешно применен окислительно-восстановительный метод йодометрического титрования (см. в приложении), использующий восстановительную способность кобальта разной валентности в кислых растворах.

При выводе рабочей формулы учитывается баланс масс и зарядов. В результате йодотитрования РЗ кобальтита, число $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ молекул тиосульфата натрия (определяется при титровании) равно числу ионов кобальта Co^{3+} ($N_{\text{Co}^{3+}}$) в навеске согласно реакции восстановления:



Ионы Co^{3+} восстанавливаются до Co^{2+} (принимают электрон) и образуют устойчивое соединение CoI_2 , а ионы I^- образуют нейтральную молекулу I_2 , отдавая электрон.

После восстановления выполняется реакция титрования:



Оксид серы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ переносит 2 электрона на йод I^- .

Количество молекул тиосульфата, участвующих в химической реакции, можно записать в виде:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_T v_T N_A \quad (7)$$

где c_T - молярная концентрация тиосульфата, v_T - объем прореагировавшего тиосульфата, N_A - постоянная Авогадро.

Для определения $N_{\text{Co}^{3+}}$ (используется реперное соединение РЗ кобальтита с содержанием кислорода 6.5 и молярной массой M_0) в навеске массой m кобальтита $R\text{BaCo}_4\text{O}_{6.5+\delta}$ (для удобства здесь $(7+x)$ было переопределено как $(6.5+\delta)$) имеем $N_{\text{Co}^{3+}}$ молекул:

$$N_{\text{Co}^{3+}} = \frac{m}{M_0 + M_{\text{O}'}\delta} y N_a, \quad (8)$$

где $M_{\text{O}'}=16$ г/моль – молярная масса кислорода, а y – среднее количество трехвалентных атомов кобальта на молекулу, которое определяется из баланса валентностей для одной молекулы $\text{RCo}_4\text{O}_{6.5+\delta}$:

$$3 + 2 + 2(4 - y) + 3y = 2(6.5 + \delta), \quad (9)$$

$$y = 2\delta. \quad (10)$$

Теперь для определения неизвестной части кислорода δ приравняем количество молекул тиосульфата и ионов кобальта, участвующих в реакции:

$$c_T v_T N_a = \frac{m}{M_0 + 16\delta} 2\delta N_a, \quad (11)$$

$$\delta = \frac{c_T v_T M_0}{2m - 16c_T v_T}. \quad (12)$$

Эта формула используется для точного определения кислорода в наших образцах, где величины c_T , v_T , m определяются в ходе эксперимента.

2.2.2. Экспериментальная часть

В ходе каждого измерения определялась точка эквивалентности, при которой весь йод, образовавшийся в ходе реакции восстановления, полностью прореагирует с тиосульфатом. В свою очередь, объём использованного тиосульфата v_T однозначно определяет количество кислорода в образце.

Точка эквивалентности определялась при помощи потенциометрического метода. Общий вид экспериментальной установки изображён ниже (*Рисунок 17*).

Из сосуда с тиосульфатом поршневая механическая бюретка, управляемая ЭВМ, набирала в промежуточную ёмкость раствор, которым и производилось титрование. Титруемый раствор, включающий в себя избыток KI в водном растворе, образец, растворённый в 2М растворе HCl (для создания кислой среды), готовится заранее и всегда выдерживается одинаковое время до начала титрования. Время подбиралось таким, чтобы реакция восстановления проходила полностью и минимизировался объём буферного раствора при

каждом измерении. Более подробная информация об условиях титрования представлена в разделе 6.2.

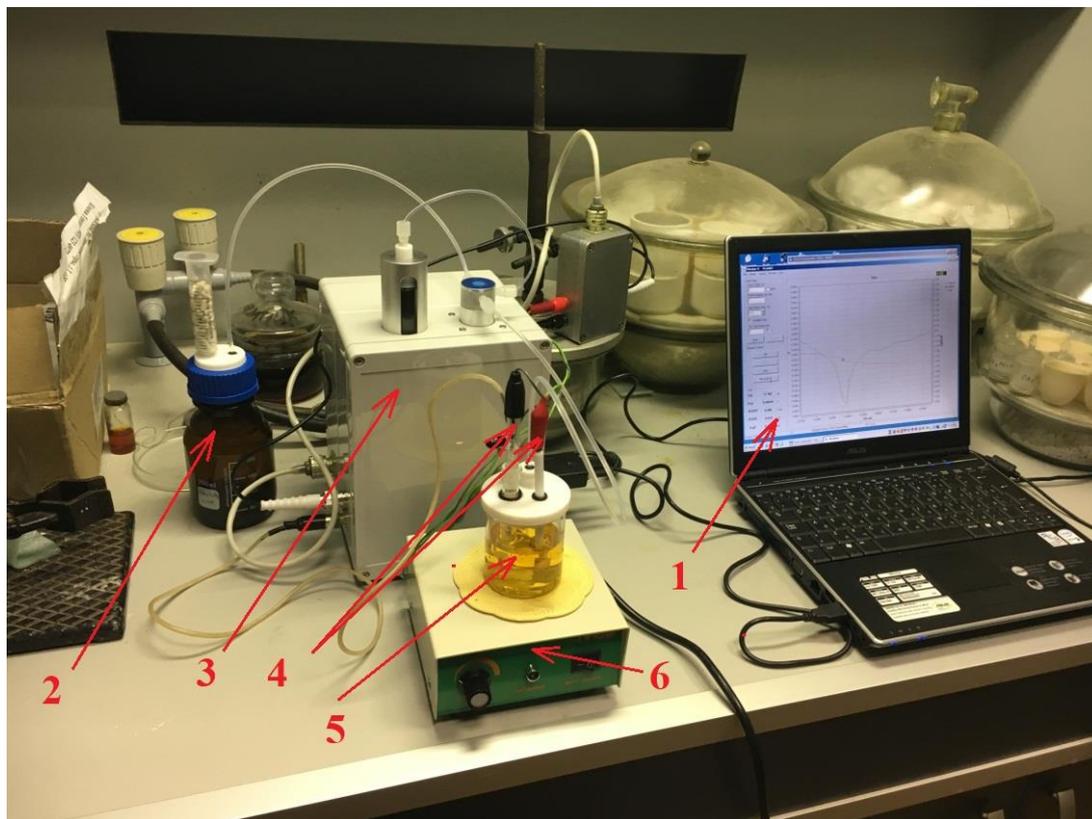


Рисунок 17. Экспериментальное оборудование для йодометрического титрования (1 – ЭВМ; 2 – сосуд с тиосульфатом; 3 – механическая бюретка с шаговым двигателем; 4 – электроды; 5 – сосуд, в котором происходит реакция; 6 – магнитная мешалка)

Потенциал титруемого раствора резко возрастает, если он содержит чистый йод. В результате, на зависимости разности потенциалов между электродом сравнения и измерительным электродом от количества используемого титранта будет виден резкий спад в момент, когда весь чистый йод в растворе полностью прореагирует. Максимум производной на этой зависимости соответствует точке эквивалентности (Рисунок 18).

Данные потенциала получались при помощи потенциометрической системы, состоящей из каломельного электрода сравнения и измерительного электрода, представляющего собой тонкую платиновую спираль. График потенциала сглаживался и аппроксимировался сплайном 3-го порядка.

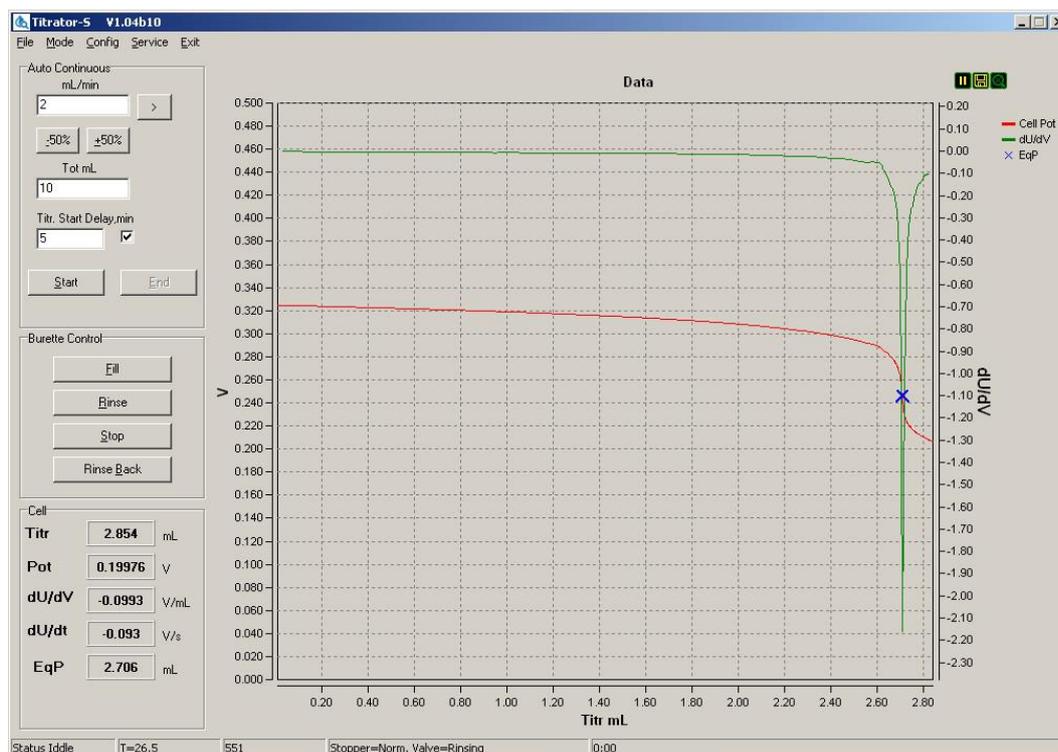
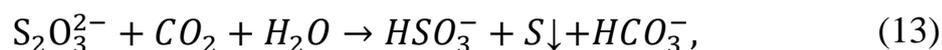


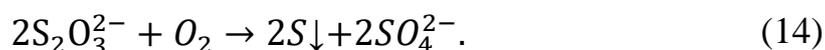
Рисунок 18. График зависимости потенциала титруемого раствора от объема прореагировавшего титранта (крестиком обозначена точка эквивалентности)

В ходе проведения титрования было выявлены некоторые особенности:

А) Молярность раствора тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со временем уменьшалась, вследствие его взаимодействия с углекислым газом, содержащемся в воздухе и растворённом в воде:



и вследствие окисления кислородом воздуха:



По этой причине в каждом эксперименте проводились дополнительные измерения молярности c_T . Для этого заранее был приготовлен раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (хромпик), который не подвержен изменению со временем. Титрованием эталонного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определялось истинное значение молярной концентрации тиосульфата по формулам:

$$c_T = 6 \cdot c_{\text{ЭТ}} v_{\text{ЭТ}} / v_T, \quad (15)$$

$$c_{\text{ЭТ}} = m_{\text{ЭТ}} / (M_{\text{ЭТ}} V_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (16)$$

где $c_{\text{ЭТ}}$, $m_{\text{ЭТ}}$, $M_{\text{ЭТ}}$ – молярная концентрация, масса, молярная масса дихромата калия в эталонном растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – общий объем раствора (с учетом

вещества) в первоначальном растворе $K_2Cr_2O_7$, $v_{эм}$ - объем раствора $K_2Cr_2O_7$, титруемого тиосульфатом, v_T - объем прореагировавшего тиосульфата. Дополнительное умножение на 6 в формуле для c_T объясняется тем, что в реакцию с одной молекулой тиосульфата в реакцию вступает 6 электронов дихромата калия.

Б) Йодид калия в титруемом растворе даже без образца со временем создавал чистый йод, т. е. происходила реакция восстановления йода из раствора. При этом на возникшее дополнительное количество йода расходовался тиосульфат (также называемый буферный раствор). По этой причине время проведения эксперимента было зафиксировано, а перед титрованием образцов производились дополнительные измерения объёма $Na_2S_2O_3$, необходимого для нейтрализации «лишнего» йода. Эта ошибка всегда действовала в одну сторону и учитывалась в окончательных вычислениях. Стоит отметить, что при одинаковых условиях (комнатная температура, атмосферное давление) абсолютное значение буферного раствора постоянно (~ 0.03 мл), что по сравнению с прореагировавшим объемом тиосульфата (от 2 до 5 мл; значение изменяется в зависимости от типа РЗ кобальтита и массы образца) является незначительным.

2.3 Структурный анализ

В ходе исследования применялся дифрактометр «Гейгерфлекс» производства Японии. Для работы с ним использовалась низкотемпературная камера «Oxford Instruments» из Великобритании. Она обеспечивает точность поддержания температуры до 0.5 К в диапазоне (77 – 350) К. Камера представляет собой криостат с терморегулятором DTC-2, который позволяет проводить исследования в условиях низких температур.

Рентгеновские исследования соединений $RBaCo_4O_{7+x}$ проводились на излучении CoK_{α} и FeK_{α} . Применение кобальтового анода обусловлено стремлением уменьшить значение фона, вызванного рентгеновской флюоресценцией исследуемого материала. Преимущественно применялось излучение $CoK_{\alpha 2}$, но некоторые серии были измерены на железном аноде (об

условиях съемки будет указываться отдельно для каждого образца). Тем не менее, излучение $\text{FeK}_{\alpha 2}$ также является приемлемым для РЗ кобальтитов при условии увеличения времени экспозиции. Все измерения производились на поликристаллических порошковых образцах. Абсолютная точность измерения параметра решетки обусловлена точностью гониометра дифрактометра и средним размером зерен порошка и равна, согласно паспорту на гониометр (0.01 градуса), на углах $2\theta = 100^\circ$ $\Delta a \approx 10^{-3}$ Å. Точность при проведении температурных измерений с камерой CF-100 может быть определена по линейному участку теплового расширения парамагнитного вещества с известным значением коэффициента теплового расширения и составляет $\Delta a/a \approx 5 \cdot 10^{-4}$. При изучении искаженных кристаллических структур приходится пользоваться двумя близко расположенными рефлексами, при этом из-за влияния второй линии дублета CoK_α и FeK_α и из-за уширения самих линий (например, линия $\{(260)+(400)\}$ при орторомбическом искажении расщепляется на две линии, расположенных достаточно близко) точность понижается до $(4 \div 6) \cdot 10^{-3}$. Точность в данном случае можно улучшить при разложении результирующей линии на ее составляющие при численной обработке.

Предварительно для одного из кобальтитов $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x_{\text{vac}}}$ была получена полная дифрактограмма в диапазоне $2\theta \approx (20 - 120)^\circ$ при 80 К, подтвердившая, что образец является искаженным при низких температурах (более подробно в экспериментальной части при описании структурных свойств Тм серии). Поэтому в дальнейшем все линии на полных рентгенограммах или отдельные рефлексы (например, $\{(260)+(400)\}$ и (004)) исследуемых образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ индцировались в рамках гексагональной или слабо искаженной гексагональной структуры [15]. Полнопрофильный анализ и дополняющий его анализ по методу Ритвальда позволяет определить значения параметров решетки и их изменения при изменении содержания кислорода.

Профильный анализ рефлексов $\{(260)+(400)\}$ и (004) производился при помощи пакета программ Stoe WinXPow Profile Fitting. Экспериментальные

данные были обработаны функцией псевдо-Войта, представляющая собой комбинацию функций Лоренца и Гаусса. После чего подбиралось описание профиля, соответствующее минимуму разностной функции [12]. А рентгенограммы в широком диапазоне углов (от 18° до 120°) были обработаны с использованием программы Full_Prof_Suite с применением его утилит WinPlotr и PCREditor (подробный алгоритм работы описан в приложении).

2.4 Упругие свойства

В процессе эксперимента измерялись Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} с помощью метода составного резонатора в диапазоне температур от 80 до 300 К и на частотах от 110 до 325 кГц. В качестве задающего генератора использовался Agilent 33120A, а в качестве регистрирующего устройства — цифровой осциллограф TektronixTDS 1002 с дополнительным усилителем SR 560. Температура контролировалась с помощью температурного контроллера Lakeshore 331 с точностью ± 0.03 К. Температурные измерения проводились в условиях стационарного состояния (минимум 10 минут выдержки в диапазоне ± 0.25 К от требуемой температуры) [26]. Блок-схема установки представлена ниже (*Рисунок 19*).

В центре кварцевых электродов устанавливается составной резонатор (1–2). Он закрепляется между двумя пружинными контактами (3), на которые подаётся напряжение от генератора (4) [107]. Напряжение, падающее на сопротивлении R_2 , которое пропорционально току, проходящему через кварц, поступает на цифровой мультиметр (5) и цифровой запоминающий осциллограф (6). Последний регистрирует амплитудно-частотную кривую $A(f)$ в области резонанса. Эта кривая позволяет получить сглаженную кривую $A_{sm}(f)$ методом математической обработки, а также определить амплитуды и частоты резонанса f_r и антирезонанса f_a . При помощи мультиметра дополнительно снимаются амплитуды колебаний V_r и V_a на этих частотах. Составной резонатор закрепляется на низкотемпературной вставке с бифилярно намотанным нагревателем (7). Температура измеряется с помощью термопары медь-железо-

медь, комнатный спай которой находится в нуль-термостате при температуре 0 ± 0.03 °С. Управление нагревателем осуществляется при помощи температурного контролера (8), после чего данные эксперимента выводятся на персональный компьютер.

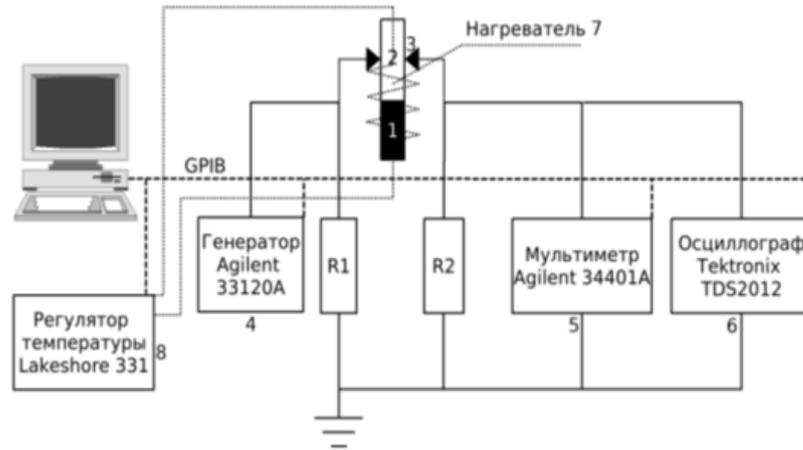


Рисунок 19. Экспериментальная установка для исследования упругих свойств

Полученные частоты f_r , f_a и амплитуды V_r , V_a резонанса и антирезонанса позволяют определить собственную частоту f_0 и внутреннее трение q_0^{-1} составного резонатора:

$$f_0 = f_r + \frac{(f_a - f_r) * V_a}{V_a + V_r}, \quad (17)$$

$$q_0^{-1} = \frac{f_a - f_r}{f_0} * \frac{\sqrt{V_r V_a}}{V_r + V_a}. \quad (18)$$

Модуль Юнга определяется через параметры образца и его резонансную частоту f_s , измеряемую с помощью метода составного резонатора, по формуле:

$$E = \rho * \left(\frac{1 - a}{n} * 2lf_s \right)^2 \quad (19)$$

$$f_s = \left(f_r + \frac{(f_a - f_r)V_a}{V_a + V_r} \right) * \left(1 + \frac{M_q}{M_s} \right) - \left(M_q * \frac{F_r}{M_s} \right), \quad (20)$$

где ρ – плотность образца, l – его длина, n – номер гармоники, M_s – масса образца, M_q – масса кварца. Коэффициент a , зависящий от типа колебаний и размера стержня, учитывающий поперечные деформации, возникающие при продольных колебаниях стержня, в данной работе оказывается близким к нулю [107].

2.5 Магнитные свойства

Были исследованы зависимости магнитного момента M от температуры и напряжённости магнитного поля. Для этого использовался вибрационный магнитометр системы PPMS-9, разработанный компанией Quantum Design. Эксперименты проводились в диапазоне температур (2 – 390) К и напряжённости поля (0.1 – 90) кЭ. Температура изменялась непрерывно со скоростью 1 К/мин, а поле — со скоростью 100 Э/сек при постоянной температуре. Для изучения температурных зависимостей $M(T)$ были проведены два эксперимента:

1. в режиме ZFC — при охлаждении без поля.
2. в режиме FC — при охлаждении в поле 1 кЭ.

Дополнительно для проверки результатов были проведены измерения $M(T)$ в интервале (150 – 390) К на СКВИД-магнетометре MPMS-7T, Quantum Design в тех же режимах. Также были измерены удельные теплоёмкости методом релаксации с использованием системы Quantum Design PPMS. Измерения проводились в диапазоне температур от 2 до 350 К при нулевом магнитном поле [30].

Измерение магнитной восприимчивости и намагниченности в исследуемых РЗ кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с различными магнитными ионами позволяет выделить вклад РЗ подсистемы в магнитные свойства всего образца и оценить ее взаимодействие с кобальтовой подсистемой. В случае иттриевого кобальтита ион Y^{3+} не имеет магнитного момента, что позволяет исследовать магнитные свойства только кобальтовой подсистемы. Анализ температурной зависимости восприимчивости материалов дает информацию о магнитных фазовых переходах. Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ ферро- и антиферромагнетиков в парамагнитной области при температурах существенно выше критической точки Кюри/Нееля (T_C/T_N) описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta)}, \quad (21)$$

где постоянная Кюри $C = \mu_0 N_A \mu_{eff}^2 / 3k_B$ (μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, N_A – число Авогадро, k_B – константа Больцмана) определяется атомным магнитным моментом μ_{eff} иона, а парамагнитная температура θ характеризует эффективное обменное поле. Как правило, для ферромагнетиков парамагнитная температура θ положительная, а для антиферромагнетиков – отрицательная. Анализ экспериментальных данных по магнитной восприимчивости позволяет оценить эффективный магнитный момент ионов и обменные взаимодействия.

Экспериментальные данные по намагниченности можно сравнить с теоретическими значениями, рассчитанными по функции Бриллюэна:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}, \quad (22)$$

где параметр $x = g_J \mu_B JH / k_B T$ характеризует отношение магнитной и тепловой энергии иона и определяется значениями полного механического момента импульса J и фактора Ланде g_J , соответственно.

Измерения намагниченности выполнялись в импульсных магнитных полях до 300 кЭ в диапазоне температур от 78 до 130 К (время нарастания поля в импульсе составляло ~ 3 мс), для получения которых использован метод разряда батареи конденсаторов через многовитковый соленоид [30]. Максимальное напряжение батареи конденсаторов равно 1 кВ, емкость – 60 мФ, соответственно, максимальная энергия, которая выделяется на соленоиде, равна ~ 30 кДж. Контроллер заряда/разряда обеспечивает заряд батареи до заданного напряжения и производит разряд батареи через силовой тиристор.

Установку можно представить в виде блок-схемы (Рисунок 20). Центральной частью установки является управляющий компьютер ПК, который собирает и обрабатывает сигналы намагниченности, магнитного поля, а также осуществляет управление блоками выпаривателя жидкого азота и стабилизации температур образца, блоком управления заряда батареи конденсаторов и контроллером управления потоком охлаждающего газообразного хладагента.

Процесс измерения намагниченности основывался на регистрации временных зависимостей интегрированных сигналов с измерительной катушки $M(t)$ и интегрированного сигнала магнитного поля $H(t)$. Критично важным этапом является процедура компенсации. После измерения намагниченности в строго контролируемых и воспроизводимых условиях регистрируется компенсирующий сигнал, который затем вычитается из основного сигнала с помощью специализированной программы обработки данных. Таким образом получают скорректированные данные по намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$ [26].

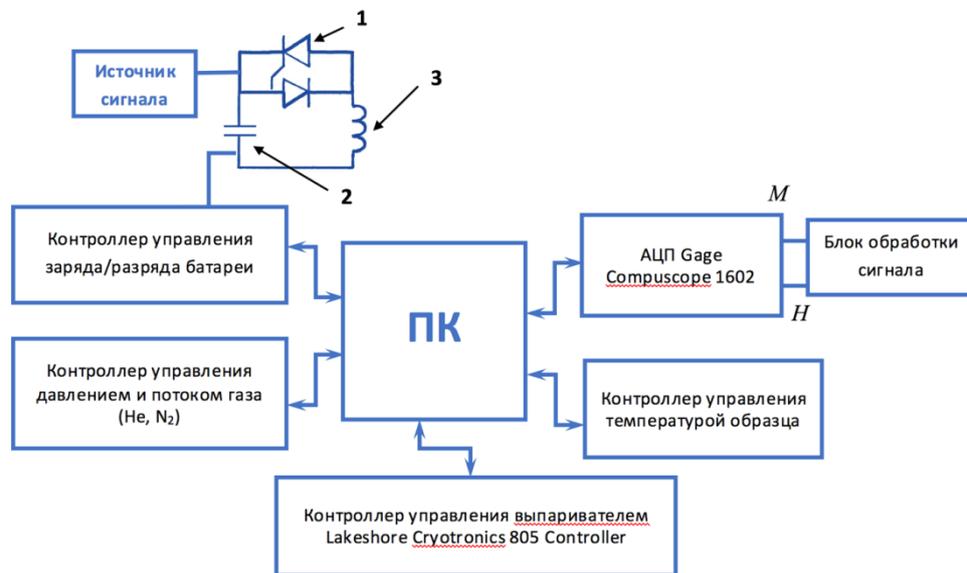


Рисунок 20. Блок-схема измерений в импульсных магнитных полях. 1 - силовой тиристор, 2 - батарея конденсаторов, 3 – соленоид

Для определения коэффициента теплового расширения использовался метод тензометрии. Измерения проводились в диапазоне температур от 77 до 320 К при нагреве и охлаждении образца. В данном эксперименте использовались два тензорезистора: рабочий, наклеенный на поверхность исследуемого образца, и компенсационный, наклеенный на кварцевую пластинку. Выбор кварца обусловлен его крайне низким коэффициентом теплового расширения, что позволяет компенсировать влияние изменений температуры на сопротивление тензорезисторов, не связанных с тепловым расширением образца. Оба тензорезистора были включены в мостовую схему

Уитстона, известную своей высокой чувствительностью к малейшим изменениям сопротивления. Разность сопротивлений между рабочим и компенсационным тензорезисторами не превышала 0.1 Ом. Возникающая разность потенциалов на диагонали моста измерялась мультиметром, что позволяло определить величину деформации [12].

В данной работе для определения критических температур фазовых переходов (T_N , T_S) используются измерения упругих свойств материалов. Эти свойства, такие как модуль Юнга и внутреннее трение, очень чувствительны к наличию фазовых переходов. Структурный фазовый переход в кобальтитах R3 сопровождается изменением модуля Юнга при изменении температуры. Это изменение начинается при температуре, которая значительно выше T_S , затем происходит скачок вверх при T_S и завершается продолжающимся ростом [14, 71]. Аналогично, магнитный фазовый переход также сопровождается изменением модуля Юнга при изменении температуры. Это изменение начинается при температуре, которая значительно выше T_N . В итоге, в интервале между температурами T_S и T_N наблюдаются две противоположные тенденции изменения модуля Юнга: рост и уменьшение. Это позволяет чётко определить температуры фазовых переходов, например, по зависимости $\Delta E(T)/E_0$ от температуры для соединений $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$.

Экспериментальные результаты и обсуждение

3. Влияние небольшого отклонения от стехиометрии на структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)

3.1. Структурные свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Искажение структуры в фрустрированных магнетиках, как известно, снимает или уменьшает степень фрустрированности обменных взаимодействий и благоприятствует установлению дальнего магнитного порядка. Для выявления роли искажения структуры были проведены рентгеновские исследования серии соединений $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода $x = 0, 0.1, 0.2$.

Исследование характера и величины искажения структуры проводились на кобальтитах с ионами Y и Dy, для которых температура T_S структурного перехода лежит выше комнатной температуры. Это позволяет снять полную рентгенограмму искаженного образца в широком диапазоне углов с хорошей статистикой при комнатной температуре, что требует значительного времени, как уже было сказано в наших работах [11, 12]. Рентгенограмма снималась и обрабатывалась по методу Ритвальда в диапазоне углов $(18 - 120)^\circ$, а при обсуждении далее мы приводим только ее часть в диапазоне $(55-70)^\circ$. Рефлексы в этом диапазоне дают возможность диагностировать однофазное или двухфазное состояние образца, а также наличие ромбического искажения структуры.

На порошковой дифрактограмме стехиометрического Y-кобальтита с $x=0$ для ряда рефлексов наблюдается сложная структура (расщепление), свидетельствующая о ромбическом искажении, что и было показано нами [11]. Для удобства сравнения индексы для всех исследованных образцов, как искаженных так и неискаженных, приводятся в орторомбической установке: $h = h_o = h_h + k_h$, $k = k_o = h_h - k_h$, $l = l_o = l_h$. В указанном диапазоне рефлексы $\{(332) + (062)\}$ и $\{(400) + (260)\}$ с углами $2\theta \approx 63^\circ$ и 69° (Рисунок 21б, отмечены стрелками) обнаруживают значительное расщепление, а рефлексы с углами

$2\theta \approx 59^\circ$ и 61° - небольшое расщепление или расширение. Полная дифрактограмма этого образца в диапазоне углов $(18 - 120)^\circ$ хорошо описывается с учетом небольшого ромбического искажения $\varepsilon_o = (a_o - b_o/\sqrt{3})/a_o$) структуры, что было детально описано в исследовании автора [15]. Величина искажения, полученная при обработке полной рентгенограммы, а также определенная по отдельным чувствительным рефлексам хорошо согласуется и составляет $\varepsilon_o = -3.9 \cdot 10^{-3}$.

Видно, что небольшое орторомбическое искажение структуры образца с $x=0$ приводит к расщеплению рефлекса $\{(400) + (260)\}$ с брэгговским углом $2\theta \approx 69^\circ$ на две линии (Рисунок 21б) [15]. Брэгговские углы $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ компонент расщепленного рефлекса дают величину искажения:

$$\varepsilon_o = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2); d_{1,2}^{-1} = 2\sin(\theta_{1,2})/\lambda. \quad (23)$$

Небольшое отклонение соотношения интенсивностей компонент расщепленного пика для искаженного образца от статистического значения $I_1/I_2 = 2$ может свидетельствовать о текстуре. При обработке полной рентгенограммы слабо искаженных образцов в программе Full_Prof важен выбор начальной точки, для чего использовался рефлекс $\{(400) + (260)\}$, задающий искажение структуры.

Характер искажения структуры, установленный при комнатной температуре, не изменяется, как следует из измерений упругих и магнитных свойств [12]. Для изучения температурных зависимостей параметров искаженной решетки (метрики решетки) достаточно измерить положение двух пиков. Расщепление сильного пика $\{(400)+(260)\}$ с углом $2\theta \approx 69^\circ$, чувствительного к ромбическому искажению, определяет изменение параметров ячейки $a(T)$ и $b(T)$ с температурой. Аналогично, изменение положения сильного пика (004) с углом $2\theta \approx 41^\circ$ определяет изменение параметра ячейки $c(T)$. Используя данные для этих двух рефлексов, мы можем получить информацию об изменениях ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ и объема ячейки по температуре в диапазоне от 80 К до 300 К.

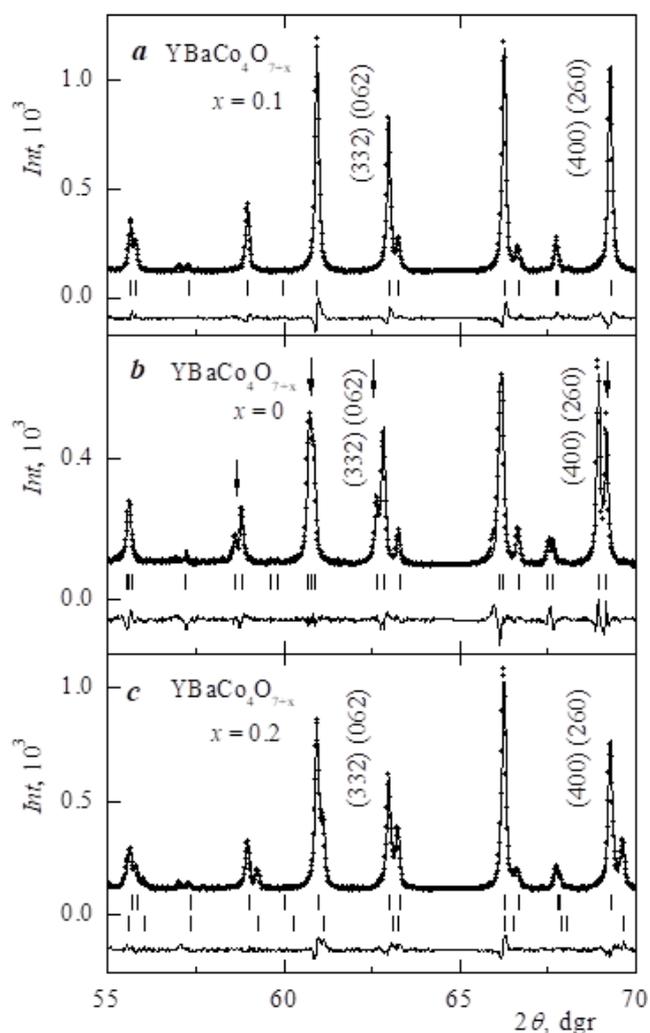


Рисунок 21. Порошковые дифрактограммы соединений $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разными значениями кислорода $x = 0.1$ (a), $x = 0$ (b) и $x = 0.2$ (c), полученные на излучении $\text{CoK}\alpha_1$. Положения рефлексов, согласно сингонии, обозначены черточками внизу (в случае искаженного соединения с $x = 0$ используется ограниченный список пиков для пространственной группы $R\bar{6}3mc$ при условии $b_o \neq \sqrt{3}a_o$). Разностная функция между эмпирическими данными (точки) и теорией (линия) показана внизу каждого блока [19]

Рентгенограммы при комнатной температуре для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x = 0.1, 0.2$ при небольшом отклонении от стехиометрии существенно модифицируются, как было показано нами в [11]. Нестехиометрический образец $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.1}$ имеет неискаженную гексагональную структуру с параметрами $a_h = 6.2954 \text{ \AA}$, $c_h = 10.2341 \text{ \AA}$ (Рисунок 21a). На его рентгенограмме чувствительный к ромбическому искажению рефлекс $\{(400)+(260)\}$ с углом $2\theta \approx 69^\circ$ не обнаруживает расщепления. Таким образом, для образца с $x = 0.1$ нерасщепленному рефлексу соответствует $d_1 = d_2$ и $b_o = \sqrt{3}a_o$ (Рисунок 21a). Известно, что нестехиометрические соединения этого типа

не обнаруживают структурного перехода вплоть до гелиевых температур [19, 56].

Для Y-кобальтита с избытком кислорода $x = "0.2"$ порошковая дифрактограмма качественно аналогична наблюдаемой для слабо искаженной структуры. Однако, профили всех линий, например, сложная линия с углом Брэгга $2\theta \approx 56^\circ$, могут быть описаны только двумя гексагональными фазами с близкими параметрами [11]. Для этого образца близкие значения параметров a_1 и a_2 для двух гексагональных фаз также обуславливают двойную линию с углом $2\theta \approx 69^\circ$. Относительная разница между параметрами двух фаз $\Delta a/a = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2) \approx 4.4 \cdot 10^{-3}$ имеет тот же порядок, что и ромбическое искажение структуры $\varepsilon_o = -3.9 \cdot 10^{-3}$ для стехиометрического образца [11]. При обработке полной дифрактограммы определены параметры a_i и c_i ($i = 1, 2$) двух фаз и относительные доли каждой фазы P_i .

Параметры a_1 и c_1 основной фазы, которая составляет $P_1 \approx 85\%$, близки к параметрам фазы с $x_1 = 0.1$, а для его малой фазы получена оценка $x_2 \approx 0.45$. Это расслоение на фазы в Y-кобальтите, скорее всего, связано с характером наислораживания [15]. Отметим, что образец Y-кобальтита, полученный по обычной технологии без дополнительной термообработки, является, как правило, двухфазным, где основная гексагональная фаза имеет значение близкое $x \approx 0.1$ [19] и является достаточно стабильной.

Средние значения параметров ячейки для искаженного орторомбического $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/2$ и неискаженного гексагонального a_h, c_h образцов близки $a_{av} \approx a_h, c_{av} \approx c_h$ [15, 19]. При изменении содержания кислорода от $x = 0$ до 0.1 изменения параметров ячейки $\Delta c = (c_h - c_o) \approx 0.017 \text{ \AA}$ и $\Delta a = (a_h - a_o) \approx -0.014 \text{ \AA}$ сравнимы по величине и имеют разные знаки. Это приводит к увеличению отношения c/a_{av} от 1.623 до 1.626. Сопоставимые изменения параметров a, b, c орторомбической ячейки при наислораживании ранее наблюдались для слоистых купратов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [108].

Таким образом, при небольшом отклонении кислородного параметра x от стехиометрии вблизи 0.1 в Y-кобальтите могут реализоваться различные ситуации. В образце с $x \approx 0.1$ неоднородное распределение избыточных ионов кислорода в решетке препятствует искажению гексагональной структуры образца [10, 19, 26]. При большем значении $x > 0.1$ возможно разделение образца на две фазы с различным содержанием кислорода. Реализация каждой из этих ситуаций зависит также от процедуры получения керамики, ее пористости, температуры и время отжига в кислороде/воздухе при дополнительной термообработке и т. д.

В главе 3.1 были использованы основные результаты публикации [11], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе (частично), аттестации образцов, проведении экспериментов по изучению структурных, магнитных и упругих свойств, обработке данных и обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

3.2. Магнитные свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Кривые $\chi_M^{-1}(T)$ магнитной восприимчивости серии образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода $x = 0, 0.1, 0.2$ приведены на рисунке (Рисунок 22; на вставке приведен график для $x = 0$) [30]. Измерения проводились в поле $H = 1$ кЭ при повышении температуры в двух режимах: 1) ZFC (zero field cooled; темные символы) - после предварительного охлаждения без поля и 2) FC (field cooled; светлые символы) - охлаждения в поле 1 кЭ.

Для образца с $x = 0$ при искажении кристаллической структуры скачком изменяется электронная структура (спектр и волновые функции) ионов Co и уменьшается восприимчивость в искаженной фазе ниже $T_S = 305$ К. Выше температуры T_S восприимчивость следует обобщенному закону Кюри-Вейсса с параметрами χ_0 , C и θ , которые определялись с использованием

оптимизационной процедуры и удовлетворительно согласуются с данными [35]. Положительный температурно-независимый вклад $\chi_0 = 3.8 \cdot 10^{-3}$ emu/mol на порядок превышает диамагнитный вклад матрицы и обусловлен, по-видимому, парамагнитным вкладом Паули. [30]. Недостаточно широкий интервал линейности (320 – 390) К на кривой $\chi_M^{-1}(T)$ приводит к большой неопределенности в оценке параметров θ и χ_0 . Константа Кюри $C = 5.94 \pm 0.6$ emu K/mol дает оценку эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{eff} = 6.9 \mu_B$, которая существенно ниже теоретической оценки $\mu_{eff} = 8.3 \mu_B$. Последняя оценка получена для эффективных магнитных моментов $\mu_{eff} = 3.87$ и $4.90 \mu_B$ ионов Co^{2+} и Co^{3+} с соотношением 3:1, соответственно, в предположении, что их орбитальный момент полностью заморожен кристаллическим полем лигандов.

Кривые $\chi_M^{-1}(T)$ не обнаруживают отчетливых аномалий при температурах магнитных переходов T_{M1} и T_{M2} , наблюдаемых в нейтронных экспериментах [27, 56] (это согласуется с результатами работы [27]). Однако кривые ZFC и FC, совпадающие выше $T_{M1} \sim 105$ К, начинают расходиться ниже этой температуры. В области низких температур на кривых $\chi_M^{-1}(T)$ виден широкий минимум, который не типичен для установления дальнего магнитного порядка. Ниже 10 К кривые $\chi_M^{-1}(T)$ в двух режимах обнаруживают заметный и сравнимый парамагнитный вклад [11, 30], а широкий максимум может отражать, на наш взгляд, конкуренцию антиферромагнитного и парамагнитного вкладов. Таким образом, поведение $\chi_M^{-1}(T)$ в режимах ZFC и FC качественно отличается от того, что наблюдается для соединений с дальним магнитным порядком или спиновых стекол.

В образцах с $x = 0.1$ и 0.2 , как было нами показано в публикациях [11, 30], на кривых $\chi(T)$ признаков структурного перехода не наблюдается, что согласуется с отсутствием искажения структуры в этих образцах (Рисунок 22). Отклонение от линейности и спрямление зависимостей $\chi_M^{-1}(T)$ этих образцов в интервале 150 – 320 К связано с постепенным развитием ближнего магнитного

порядка в фрустрированных системах. Сформированный ближний порядок в образцах за счет очень сильных магнитных корреляций объясняет отсутствие закона Кюри-Вейсса в этой области температур.

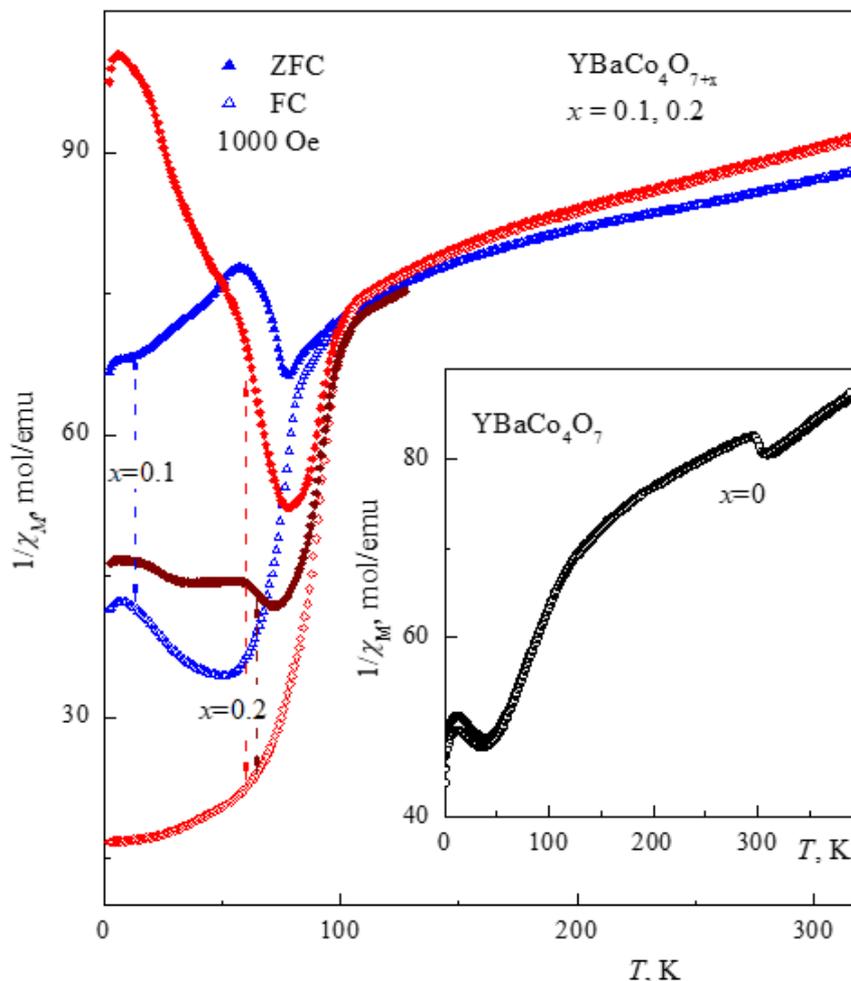


Рисунок 22. Магнитная восприимчивость $\chi_M^{-1}(T)$ образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы) [30]

При $T \sim 80$ К на кривых $\chi_M^{-1}(T)$ в режиме ZFC наблюдается аномалия, характерная для перехода парамагнетик-ферромагнетик, и уменьшается парамагнитный вклад при низких температурах. Отличительной особенностью магнитной восприимчивости образцов с $x = 0.1$ и 0.2 является появление ниже ~ 100 К большой разницы между кривыми $\chi_M(T)$ в режиме ZF и ZFC. Величина $\Delta M(T) = M_{ind} = M_{FC} - M_{ZFC}$ (Рисунок 23; аналог термоостаточной намагниченности) описывает магнитный момент, наведенный магнитным полем при охлаждении. Для образца с $x = 0.2$ наведенный момент ΔM при понижении температуры ведет себя как ферромагнитный параметр порядка при

переходе и при низких температурах в поле $H = 1$ кЭ составляет $\sim 10^{-2} \mu_B$ на формульную единицу $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.2}$ [11, 30].

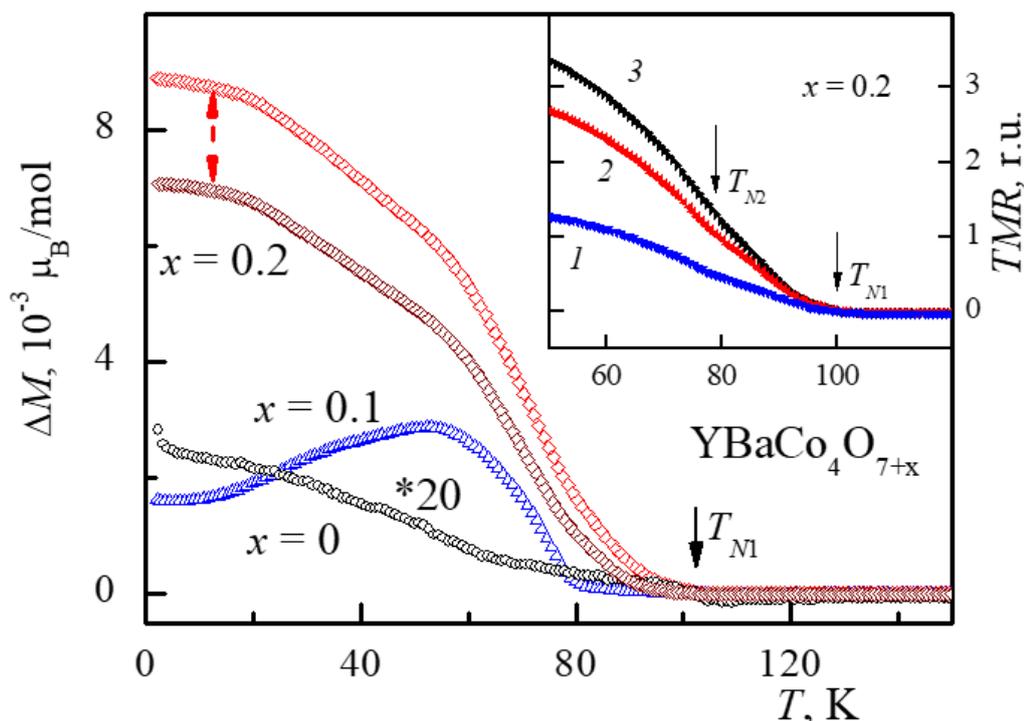


Рисунок 23. Индуцированный полем магнитный момент $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x (для образца с $x = 0$ кривая увеличена в 20 раз; для образца с $x = 0.2$ кривые получены с интервалом в 3 месяца). На вставке показана термоостаточная намагниченность TMR для образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.2}$, наведенная различным полем H_{TMR} (100 Э – кривая 1, 500 Э – 2 и 1000 Э – 3 [11])

Наше исследование [11] показало, что прямые измерения термоостаточной намагниченности без поля после охлаждения в постоянном поле H_{TMR} обнаруживают такую же температурную зависимость (Рисунок 23, вставка). После охлаждения в поле H_{TMR} и последующем измерении без поля остаточный момент TMR монотонно падает и полностью пропадает при $T \sim 100$ К. Эта характерная температура остается неизменной для полей $H_{TMR} = 100, 500$ и 1000 Э (Рисунок 23; кривые 1, 2, 3 на вставке, соответственно). В этом методе исключается влияние магнитного поля на температуру перехода, поэтому при этом регистрируется истинная температура исчезновения спонтанного слабого ферромагнитного момента.

Для образца с $x = 0.1$ заметный наведенный момент $\Delta M(T)$ также появляется ниже $T \sim 100$ К, наиболее сильно растет вблизи $T_{N2} \sim 70$ К и имеет

сравнимую величину, но начинает уменьшаться ниже 60 К. Интересно, что даже для образца с $x = 0$ ниже $T \sim 100$ К обнаруживается слабый наведенный момент $\Delta M(T) \sim 10^{-4} \mu_B$ (на полтора порядка меньше; см. далее), который ведет себя как параметр порядка магнитного фазового перехода [11]. При этом на зависимости $\Delta M(T)$ и на производной наведенного момента $d(\Delta M)/dT$ отчетливо наблюдаются особенности при характерных температурах T_{M1} и T_{N2} (см. далее).

Заметная разница между кривыми $\chi_M(T)$ в режимах ZFC и FC и наведенный ферромагнитный момент свидетельствуют, на наш взгляд, о возникновении ниже 100 К магнитного упорядочения (или, по крайней мере, развитого ближнего порядка) со слабой ферромагнитной компонентой. При этом в режиме ZFC восприимчивость измеряется для состояния, в котором домены почти скомпенсированы, а в режиме FC - для состояния с нескомпенсированными доменами. Поэтому температурная зависимость наведенного момента $\Delta M(T)$ отражает поведение слабого ферромагнитного момента с температурой.

Изменение кривых магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ в режиме ZFC ниже 150 К при увеличении содержания кислорода x можно видеть ниже (Рисунок 24). Автором в работах [10, 11] было продемонстрировано, что для образца с $x = 0.1$ наблюдается выраженный максимум при температуре, соответствующей переходу спиновой переориентации $T_{N2} \sim 80$ К в стехиометрическом соединении. Для образца с $x = 0.2$ этот максимум на кривых $\chi_M(T)$ становится больше по величине и уширяется. Отметим также различное поведение $\chi_M(T)$ ниже ~ 100 К образца с $x = 0.2$ в разных сериях измерений (Рисунок 24, кривые 3 и 4). Эта разница имеет чисто ферромагнитное поведение с температурой и отражает, на наш взгляд, изменение доменного состояния образца под действием поля или с течением времени (Рисунок 24, кривая ZFC на нижней панели). При этом аналогичная разница между кривыми в режиме FC на порядок меньше.

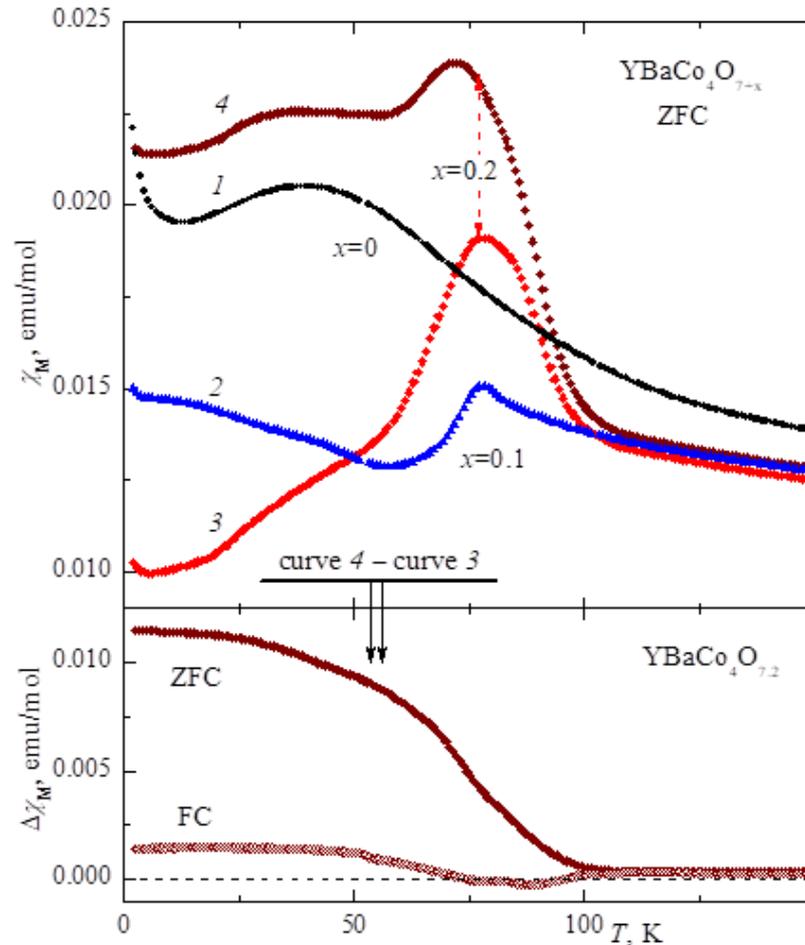


Рисунок 24. Магнитная восприимчивость $\chi_M(T)$ для образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x в режиме ZFC (вверху; для образца с $x = 0.2$ измерения с промежутком 2 месяца). Разница магнитных восприимчивостей $\Delta\chi_M = (\chi_M(T) - \chi_M'(T))$ для двух измерений $\chi_M(T)$ и $\chi_M'(T)$ на образце с отклонением $x = 0.2$ с промежутком 2 месяца в режимах ZFC и FC (внизу) [11]

Производные магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ в режимах ZFC и FC наведенного момента $\Delta M(T)$ позволяют выявить ряд слабых аномалий в области ниже 120 К, как было показано нами в [11, 30]. Для образца с $x = 0.2$ на производной $d\chi_M(T)/dT$ видна слабая аномалия при $T \sim 100$ К (Рисунок 25, вставка), следы которой можно обнаружить и для образцов с меньшим значением x . Выраженные минимумы на кривых $d\chi_M(T)/dT$ в режиме ZFC (верхняя панель) и FC (нижняя панель) соответствуют температуре наиболее резкого роста ферромагнитного момента и лежат несколько выше по температуре, чем максимумы $\chi_M(T)$.

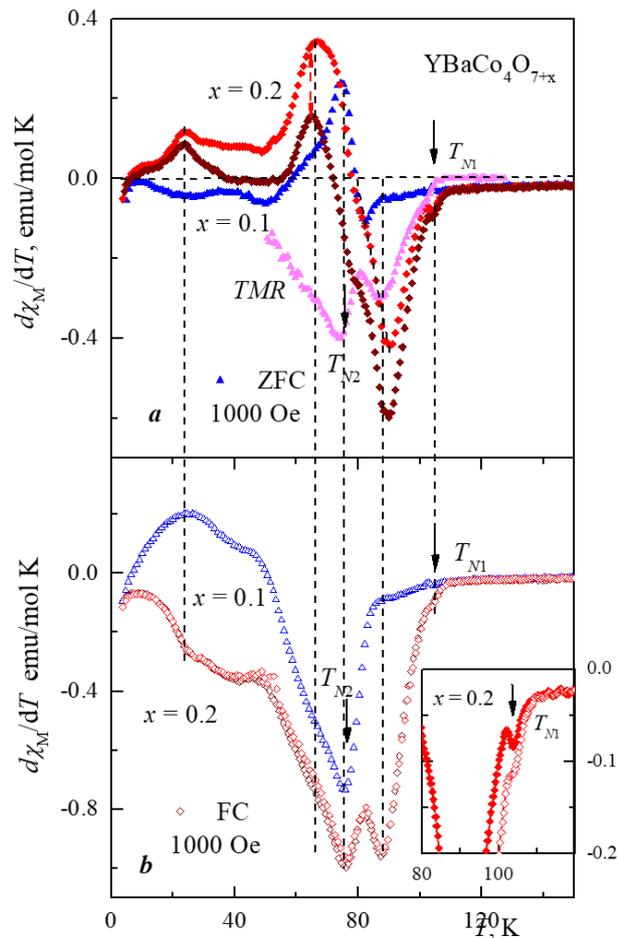


Рисунок 25. Производные магнитной восприимчивости $d\chi_M(T)/dT$ и термоостаточной намагниченности $d(TMR)(T)/dT$ для образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x в режимах ZFC (вверху) и FC (внизу). Область вблизи $T_{N1} \sim 100$ К для образца с $x = 0.2$ в большем масштабе (вставка) [11]

Для образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ видна двойная структура или асимметрия этого минимума. На производной от наведенного момента $d(\Delta M)/dT$ и от TMR также хорошо видна двойная структура этого минимума. Двойная структура отражает двухступенчатый/затянутый переход и может быть связана с магнитной неоднородностью образца. В режиме FC минимумы на производной становятся больше по величине, и отчетливее проявляется их двойная структура (Рисунок 25, нижняя панель).

В наших исследованиях [11, 30] обнаружено, что кривые намагничивания $M(H)$ для образцов с $x = 0, 0.1$ и 0.2 при температуре $T = 2$ К остаются линейными вплоть до 9 Т (Рисунок 26). Уменьшение наклона кривой намагничивания при увеличении содержания кислорода x отражает увеличение антиферромагнитного взаимодействия. При этом для образцов с $x = 0.1$ и 0.2

проявляются признаки ферромагнитного поведения. На кривых $M(H)$ появляется небольшой остаточный момент $\sim 10^{-3}$ и $\sim 10^{-2} \mu_B$ (Рисунок 26, верхняя и нижняя вставки), тогда как для стехиометрического образца с $x = 0$ остаточный момент не обнаруживается. Коэрцитивное поле для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 не превышает 1 и 4 кЭ, соответственно.

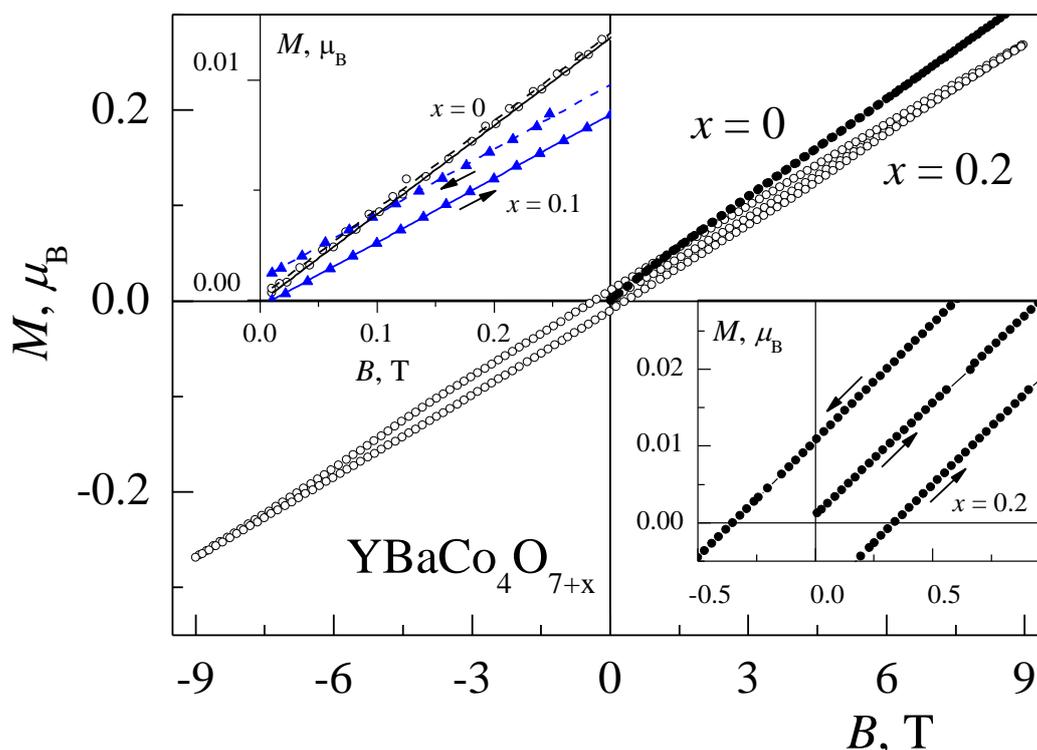


Рисунок 26. Намагниченность образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным значением $x = 0$ и 0.2 при $T = 2$ К в магнитном поле до 9 Тл и в слабом магнитном поле для образцов с $x = 0$ и 0.1 (вверху) и $x = 0.2$ (внизу) [11]

Оценка намагниченности насыщения для высоко спиновых состояний 3 ионов Co^{2+} ($\mu_S = 3 \mu_B$) и 1 иона Co^{3+} ($\mu_S = 4 \mu_B$) без учета орбитального вклада составляет $M_S = 13 \mu_B/\text{мол}$ [30]. Малая величина экспериментальной намагниченности $M < 0.3 \mu_B/\text{мол}$ от значения насыщения свидетельствует о сильных антиферромагнитных взаимодействиях в кобальтовой подсистеме.

Приведенные выше результаты наших работ [11, 30] показывают, что магнитные свойства не обнаруживают выраженных аномалий при температурах T_{N1} и T_{N2} магнитных переходов, поэтому были дополнительно исследованы упругие характеристики и тепловое расширение. На рисунках здесь (Рисунок 27) и далее приводятся установившиеся (после нескольких циклов

термоциклирования) относительные изменения $\Delta E(T)/E_0$ модуля Юнга, нормированные на значение $E_0 = E(T=300\text{ K})$, где $\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T=300\text{ K})$ [30].

Для образца с $x = 0$ на кривой $\Delta E(T)/E_0$ на фоне монотонного изменения наблюдаются скачки в области магнитных фазовых переходов при температурах $T_{N1} \sim 105\text{ K}$ и $T_{N2} \sim 70\text{ K}$. Скачки, воспроизводимые при повторном термоциклировании, имеют место как при нагреве, так и при охлаждении (Рисунок 27, ось справа). Величины скачков, совпадающие при охлаждении и нагреве, составляют $\delta E(T_{N1})/E_0 \approx \delta E(T_{N2})/E_0 \approx 1 \cdot 10^{-2}$. Температуры фазовых переходов, определенные по скачкам на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ или максимумам производной $(E_0^{-1})dE/dT$, $T_{N1} = 104.0\text{ K}$ и $T_{N2} = 70.0\text{ K}$ хорошо коррелируют с литературными данными [11, 26].

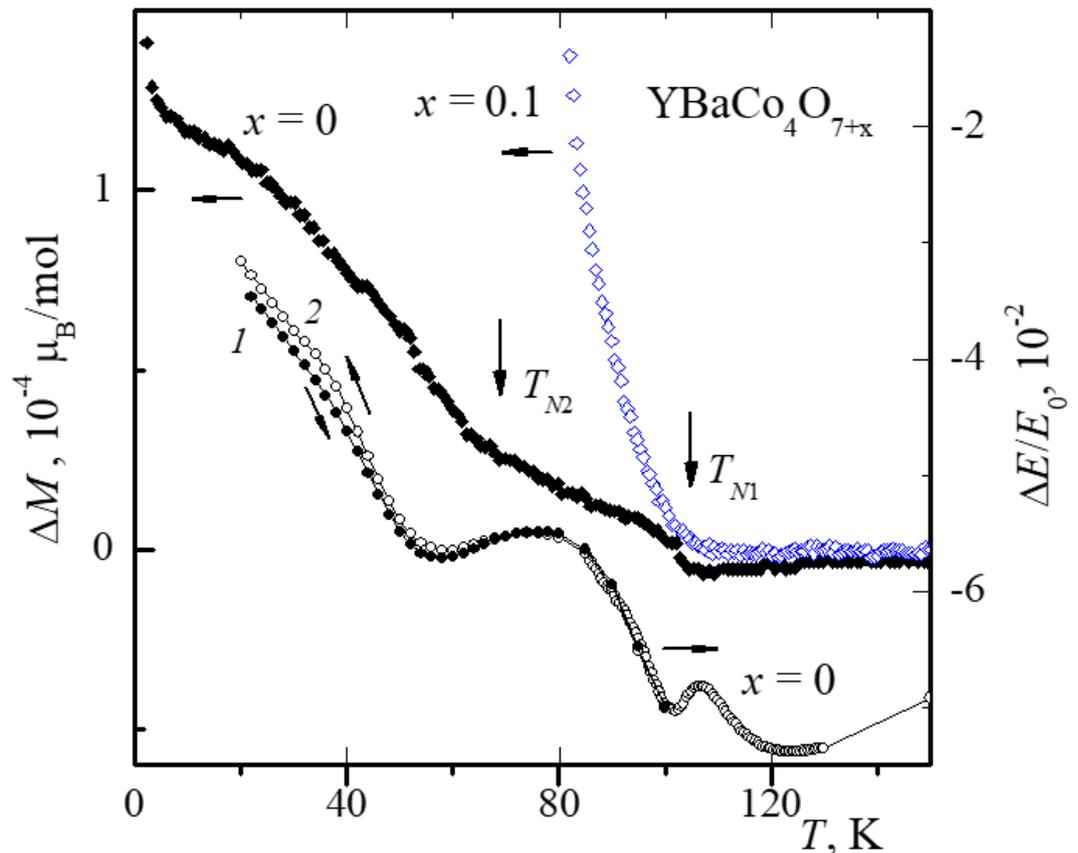


Рисунок 27 Модуль Юнга $\Delta E/E_0(T)$ (ось справа) и индуцированный полем магнитный момент $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (светлые символы - индуцированный момент для образца с $x = 0.1$; ось слева) для образца YBaCo_4O_7 [30]

Для образца с $x = 0$ ниже $T \sim 100\text{ K}$ также обнаруживается слабый наведенный момент $\Delta M(T)$ (Рисунок 23), поведение которого, как показано

нами в [30], типично для параметра порядка магнитного фазового перехода, а величина $\sim 10^{-4} \mu_B$ на полтора порядка меньше, чем для образца с $x = 0.1$ (Рисунок 27; ось слева). Характерные температуры T_{N1} и T_{N2} , при которых наблюдаются отчетливые особенности на зависимостях $\Delta M(T)$ и на кривых модуля Юнга $\Delta E/E_0$ для этого образца, хорошо совпадают (Рисунок 27; ось справа).

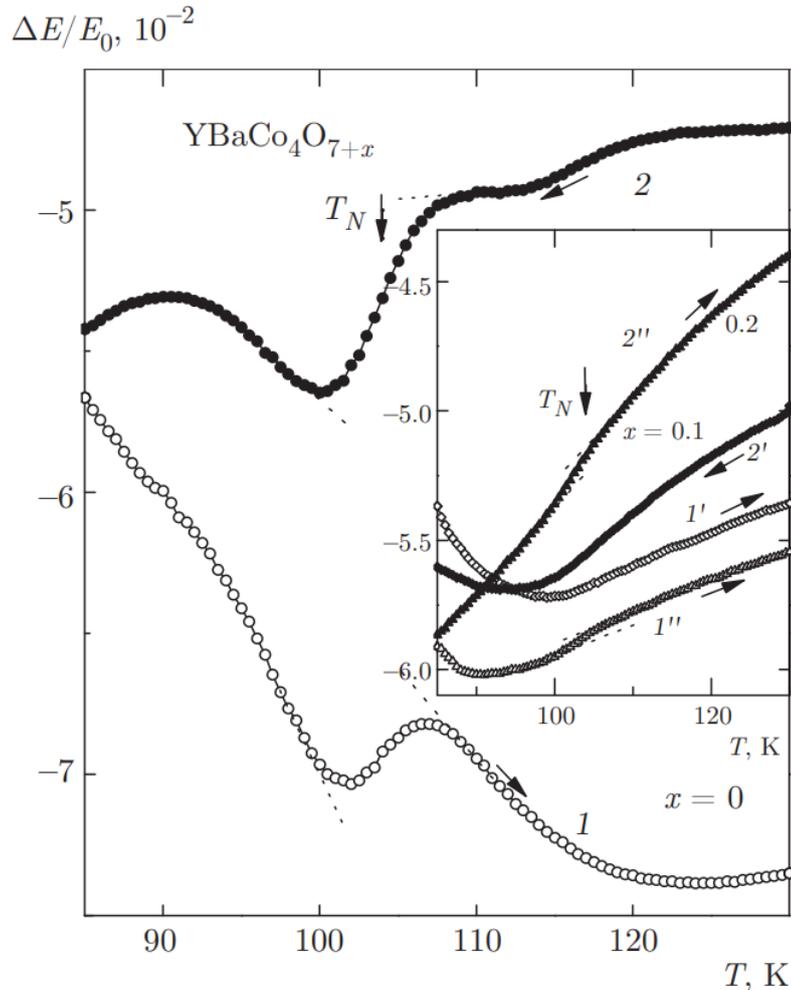


Рисунок 28. Модуль Юнга $\Delta E/E_0$ для серии образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы) в области магнитного фазового перехода T_N : $x = 0$ (1, 2); 0.1 (1, 2); 0.2 (1, 2). Кривые для различных x смещены по вертикальной оси на произвольную величину; пунктир - экстраполяция температурного хода вне аномалии [19]

Модификация кривых $\Delta E(T)/E_0$ при изменении x для системы $YBaCo_4O_{7+x}$ обсуждалась ранее [15, 19]. Для искаженного образца с $x = 0$ на кривых $\Delta E(T)/E_0$ на фоне смягчения модуля наблюдаются отрицательные скачки $\sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ (Рисунок 28). При увеличении содержания кислорода в

образцах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x = 0.1$ и 0.2 скачки на зависимостях $\Delta E(T)/E_0$ при T_{N1} резко уменьшаются и размываются, только на производной $(E_0^{-1})dE/dT$ остается размытый максимум в области T_{N1} [19, 26].

Исчезновение этого пика поглощения в Zn-замещенных кобальтитах $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_7$ [80] подтверждает его связь с магнитным упорядочением в кобальтовой подсистеме.

Дополнительным методом исследования фазовых переходов в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ было измерение линейного теплового расширения с помощью тензодатчиков (Рисунок 29) [11, 12], Положительный скачок $\Delta l/l_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ при охлаждении через $T_S = 280$ К подтверждает наличие структурного фазового перехода в стехиометрическом соединении YBaCo_4O_7 . Учитывая связь между линейным и объемным расширением на поликристалле $\Delta V/V_0 \approx 3 \cdot \Delta l/l_0$, получаем, что объемная аномалия $\Delta V/V_0$ при фазовом переходе не превышает 10^{-3} , в соответствии с результатами наших рентгеновских исследований (см. далее).

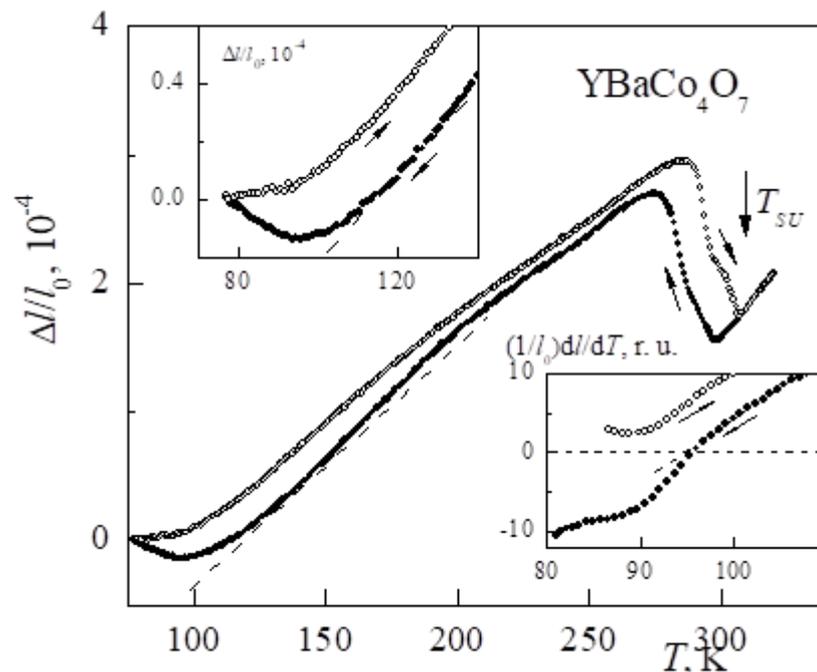


Рисунок 29. Тепловое расширение $\Delta l/l(T)$ искаженного образца YBaCo_4O_7 в широкой области температур и вблизи T_{N1} в большем масштабе (вставки вверху и внизу) [11]

Ниже структурного перехода тепловое расширение не подчиняется закону Дебая, так как кроме фононного вклад имеется дополнительный магнитоупругий [30]. Формирование ближнего магнитного порядка при $T < T_S$ дает дополнительный вклад в тепловое расширение за счет магнитоупругого взаимодействия. Установление дальнего магнитного порядка ниже 100 К для этого образца обуславливает за счет магнитоупругого вклада отрицательное тепловое расширение (Рисунок 29, вставки). Таким образом, для отожденных искаженных образцов $YBaCo_4O_7$ на упругих и структурных свойствах более четко проявляются магнитные переходы при температурах T_{N1} и T_{N2} , которые совпадают с наблюдаемыми по данным нейтронографии [35].

Как подробно обсуждалось в наших работах [11, 30], эволюция магнитного поведения серии кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) при изменении кислорода x аналогична его изменению при переходе от Y- к Ca-кобальтиту. При неизовалентном замещении ионов Y^{3+} ионами Ca^{2+} в стехиометрических кобальтитах соотношение разно валентных ионов Co^{2+}/Co^{3+} в кобальтовой подсистеме изменяется от 3:1 к 2:2. При этом в Ca-кобальтите, в отличие от Y-аналога, ниже $T < T_C \approx 64$ К возникает дальний магнитный порядок антиферро типа с небольшой ферромагнитной компонентой. Увеличение кислородного индекса x в системе $YBaCo_4O_{7+x}$ приводит к увеличению концентрации ионов Co^{3+} и изменению соотношения Co^{2+}/Co^{3+} ближе к Ca-кобальтиту. Для образца с $x = 0.2$ это соотношение составляет $(3 - 2x):(1 + 2x) \approx 2.6:1.4$.

В системе разновалентных магнитных ионов Co^{2+}/Co^{3+} , вообще говоря, возможно появление механизма двойного обмена Зинера с ферромагнитным взаимодействием. Такой механизм наблюдался, например, в твердых растворах перовскитов $x(LaMnO_3) - (1-x)(RMnO_3)$ ($R = Ca, Ba, Sr$), в которой крайние составы с $x = 0$ и 1.0 являются типичными антиферромагнетиками. Неизовалентное замещение $La^{3+} \rightarrow R^{2+}$ в этой системе приводит к появлению разновалентных ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} [109] и соединения $(La_xR_{1-x})(Mn^{3+}_xMn^{4+}_{1-x})O_3$ в определенной области концентраций x являются ферромагнитными.

В соединении Y114 с $x = 0$ антиферромагнитный обмен в Co-подсистеме имеет значительную величину, однако, особая топология обменных взаимодействий в магнитной подсистеме препятствует формированию дальнего магнитного порядка. В слоях с треугольным расположением магнитных ионов упорядочению препятствует фрустрация обменного взаимодействия. В слоях с расположением магнитных ионов в виде сетки кагоме и при равенстве обменов вдоль осей a предпочтительнее формирование сильно-коррелированного состояния типа спиновой жидкости. По мере роста x (избытка кислорода) в системе 114 растет роль двойного обмена, т. е. взаимодействия между разновалентными ионами Co^{3+} и Co^{2+} , случайно оказавшимися на соседних узлах, которое имеет ферромагнитный характер и сопровождается прыжковой проводимостью [57].

Для Y-кобальтита с содержанием кислорода $x = 0.1, 0.2$, также как для Ca-аналога, наблюдается установление магнитного порядка ферро-типа с характерной аномалией на кривой $\chi_M(T)$ и одновременно появление слабого ферромагнитного момента [11, 30]. Увеличение концентрации ионов Co^{3+} , имеющих больший магнитный момент, приводит к росту намагниченности и возникновению нескомпенсированного ферромагнитного момента в антиферромагнитной структуре. Очень малая величина момента может означать появление микрообластей с ферромагнитными свойствами в антиферромагнитной матрице [44].

В главе 3.2 были использованы основные результаты публикаций [11, 30], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе (частично), аттестации образцов, проведении экспериментов по изучению структурных, магнитных и упругих свойств, обработке данных и обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

4. Структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0 - 0.06$) (магнитный РЗ ион с небольшой анизотропией)

4.1. Структурные свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

В ходе работы были проведены исследования структуры образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x . Эти исследования важны для выявления искажения структуры, которые снимают фрустрации обменного взаимодействия, а также для понимания природы и характеристик структурных переходов в серии РЗ кобальтитов. Наши рентгеновские исследования [10, 106] при температурах $T = (80 - 300)$ К образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$ (отожженного в вакууме) и $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x_Q}$ (закаленного), соответственно, позволили выявить отличие в искажении их структуры. При комнатной температуре рентгенограммы двух образцов аналогичны рентгенограмме Y-кобальтита с $x = 0.1$ и описываются в рамках гексагональной пространственной группы $R\bar{6}3mc$ (Рисунок 21б). Ниже $T = 260$ К ряд рефлексов обнаруживает расщепление, аналогичное наблюдаемому для Y-кобальтита с $x = 0$, свидетельствующее об орторомбическом искажении структуры.

Для изучения температурных зависимостей параметров искаженной решетки (так как тип искажения структуры определен) проводились измерения положение двух сильных пиков $\{(400)+(260)\}$ и (004) с углами $2\theta \approx 69^\circ$ и $2\theta \approx 41^\circ$, соответственно. При комнатной температуре для отожженного образца на излучении $\text{CoK}_{\alpha_1, \alpha_2}$ наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс $\{(400)+(260)\}$ для $d_1 = d_2$ при $b_o = \sqrt{3}a_o$ (Рисунок 30). Для отожженного стехиометрического образца ниже $T = 260$ К этот рефлекс обнаруживает расщепление на два дублета (Рисунок 30, слева). Расщепленная линия хорошо описывается двумя дублетами с соотношением интенсивностей компонент 2:1 (Рисунок 30, пунктирные линии). Расщепление рефлекса возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S \approx 280$ К и уменьшается при понижении температуры до 80 К [10].

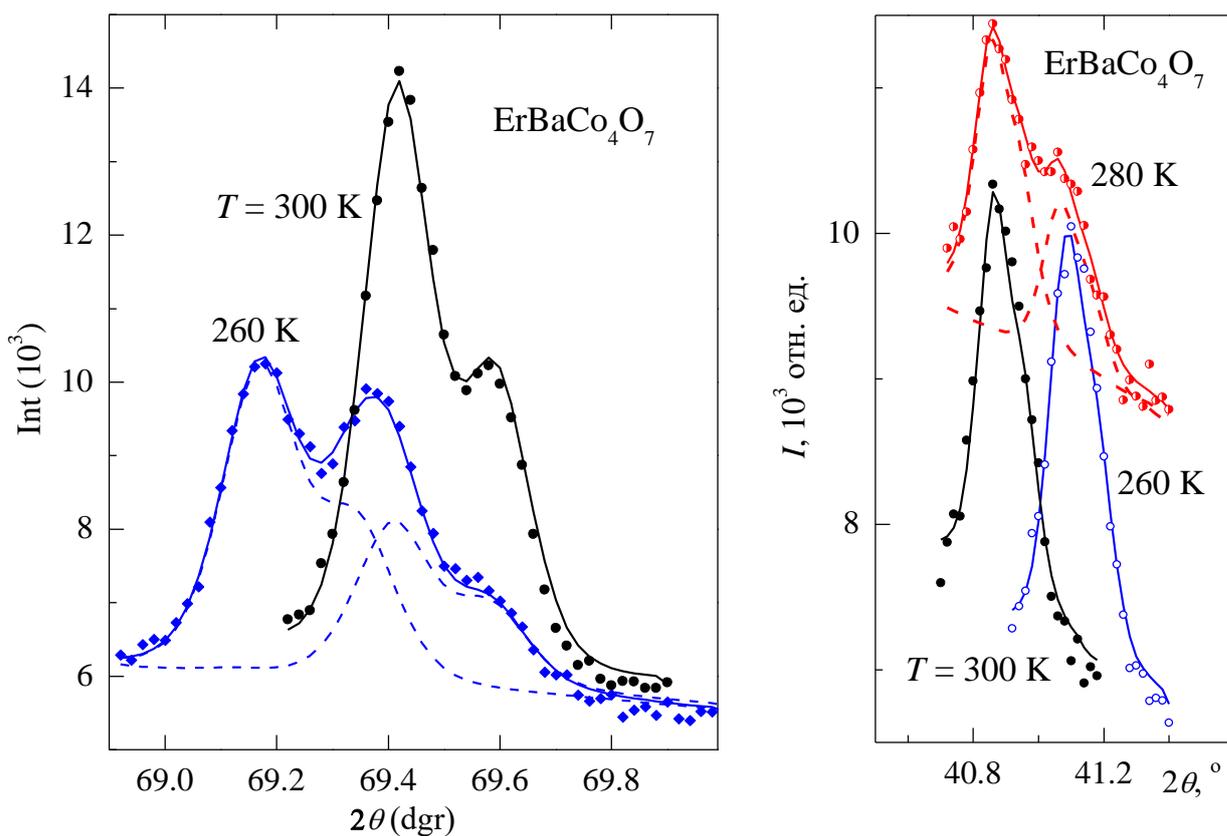


Рисунок 30. Порошковые дифрактограммы соединения $ErBaCo_4O_7$ на излучении $Co K_{\alpha 1, \alpha 2}$ (справа – рефлекс (004); слева - $\{(400) + (260)\}$) в симметричной $P6_3mc$ ($T = 300$ K), искаженной $Pbn2_1$ ($T = 260$ K; пунктир - компоненты расщепленного рефлекса) фазах и в двухфазном состоянии ($T = 280$ K) [10]

Второй исследуемый рефлекс (004) с углом $2\theta_3 \approx 41^\circ$ не расщепляется при ромбическом искажении решетки. Его положение скачком возрастает на $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2^\circ$ при T_S и продолжает увеличиваться при понижении температуры до 80 K (Рисунок 30, справа). Двойная структура этого рефлекса в области 280 K отражает двухфазное состояние образца, когда в диапазоне ~ 10 K сосуществуют две фазы [10, 106].

Для образца Q с небольшим увеличением кислорода x параметр a практически не меняется, а параметр c уменьшается, т. е. зависимости $a(x)$ и $c(x)$ отличаются от наблюдаемых в Y- и Dy-сериях [10, 106]. Характер расщепления рефлексов при структурном переходе в образце Q сохраняется, меняются только величины скачков параметров, и, как результат, величина искажения решетки.

Модификация температурных зависимостей параметров кристаллической решетки для соединений $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$ и $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x_Q}$ при изменении содержания x кислорода описана в нашей публикации [10, 106] (Рисунок 31). Для удобства сравнения зависимостей различных образцов здесь и далее приводятся относительные изменения параметров. На рисунках показаны изменения параметров решетки ($\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$), объема $\Delta V/V$ и величины ромбического искажения ($\epsilon = \Delta a/a - \Delta b/b$), нормированные на их значения при $T = 300$ К. Например, для параметра ячейки a приводится величина $\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0$, где $\Delta a(T) = a(T) - a_0$, $a_0 = a(T = 300\text{К})$.

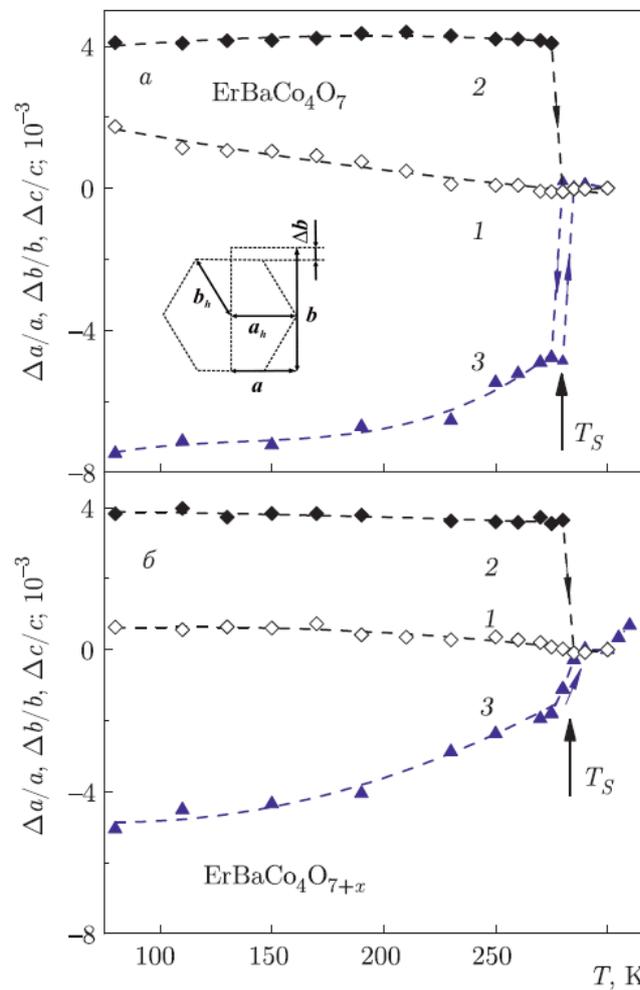


Рисунок 31. Нормированные зависимости параметров решетки (кривые 1 – $\Delta a/a$, 2 – $\Delta b/b$, 3 – $\Delta c/c$) отожженного А (a , $x = 0$) и закаленного Q (b , $x = 0.06$) образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Для всех параметров нормировка проводится на их значение при $T = 300$ К: $\Delta a_i/a_i = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$, $a_{i0} = a_i(T = 300\text{ К})$; $a_i = a, b, c$ (вставка - проекция элементарной ячейки в гексагональной и искаженной фазах) [10]

Согласно результатам йодометрического титрования, содержание кислорода в образце $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ вас близко к стехиометрическому $x \approx 0$ (далее используется обозначение без индекса x), тогда как $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ Q имеет небольшой избыток кислорода $x \approx 0.06$ (далее используется обозначение с индексом x).

При фазовом переходе в образце $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$, тогда как параметр a монотонно увеличивается при уменьшении T и не испытывает никакого скачка ($\Delta a/a \approx 0$). Ниже температуры перехода параметр b практически не меняется, параметр c уменьшается, а параметр a , наоборот, растет. Разные температурные зависимости параметров $\Delta a/a$, $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ приводят к скачкам степени ромбического искажения ε_o и объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ (отрицательное тепловое расширение) ячейки при фазовом переходе и их изменениям в искаженной фазе [106].

Для закаленного образца Q при небольшом увеличении кислорода максимальное изменение параметра c и его скачок при T_S уменьшаются почти в два раза. Максимальное изменение параметров $\Delta a/a$, $\Delta b/b$ в диапазоне (80 – 300) К и, соответственно, скачок при T_S уменьшаются немного, а температура T_S заметно не меняется [106].

Для описания небольшого искажения решетки при структурном переходе мы используем симметричные деформации, как обсуждалось в публикациях автора [10, 106]. Анизотропная $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и изотропная $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ деформации характеризуют степень ромбического искажения (Рисунок 32, кривые 1) и изменение объема (Рисунок 32, кривые 2) структуры при фазовом переходе. Фазовый переход в отожженном образце A сопровождается скачками степени ромбического искажения $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$, обусловленными разными по знаку и величине скачками параметров b и c . Степень ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ уменьшается в два раза при понижении температуры от T_S до $T = 80$ К, так как параметр b

практически не меняется, а параметр a , наоборот, растет (отрицательное тепловое расширение) [10].

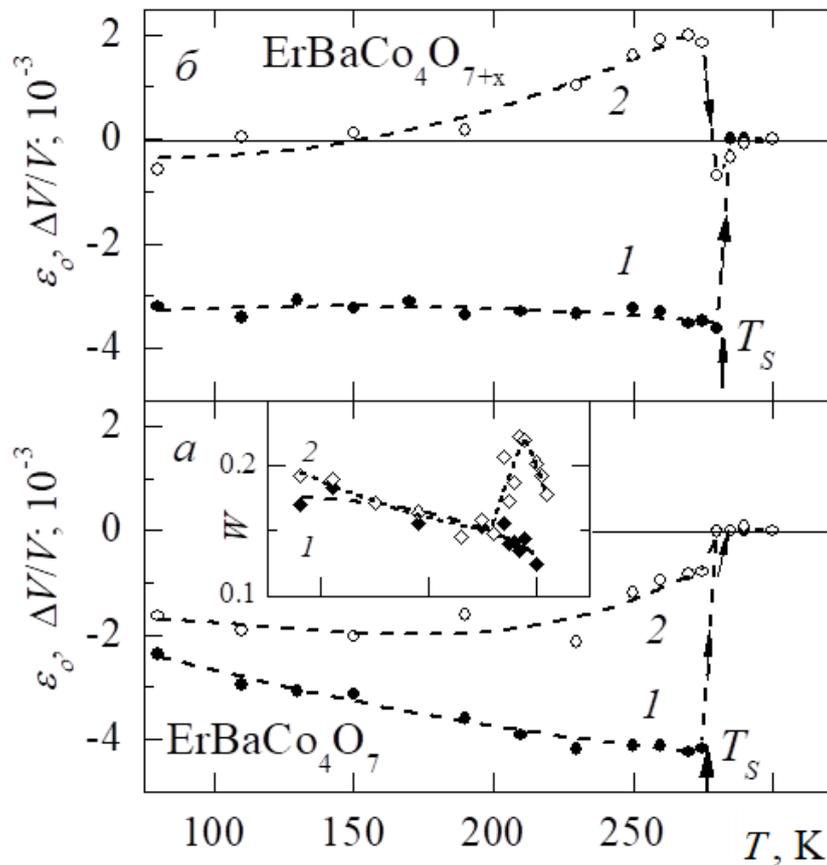


Рисунок 32. Изменение степени ромбического искажения $\varepsilon_0 = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривые 1) и объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривые 2) при фазовом переходе для отожженного А (а, $x = 0$) и закаленного Q (б, $x = 0.06$) образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и сравнение полуширины W дифракционного пика (004) для отожженного А (кривая 1) и закаленного (кривая 2) образцов (вставка) [10]

Небольшое увеличение x кислорода для закаленного образца Q приводит к уменьшению скачка параметра $\Delta c/c$ при температуре T_S структурного перехода почти в 3 раза при почти неизменных значениях $\Delta a/a$ и $\Delta b/b$. Для этого образца степень ромбического искажения $\varepsilon_0(T) \approx -3.2 \cdot 10^{-3}$ практически не меняется с температурой и равна среднему значению $\varepsilon_0(T)$ для отожженного образца А в диапазоне (80 – 280) К. Уменьшение скачка параметра $\Delta c/c$ при температуре T_S приводит к изменению величины и знака объемной аномалии $\Delta V/V$. Кроме того, для образца Q обнаружено резкое уширение рефлекса с углом $2\theta_3 \approx 41^\circ$ вблизи $T \leq T_S$ и в широком диапазоне температур выше T_S (Рисунок 32, вставка). Таким

образом, искажение структуры в образце Q , также как в отожденном образце A , происходит фазовым переходом I рода, и низкотемпературная фаза сохраняется в метастабильном состоянии выше T_S [10].

В итоге, при увеличении содержания x кислорода в закаленном образце Q , по сравнению с отожденным образцом A , скачки параметров $\Delta b/b$, $\Delta c/c$, ε_o при фазовом переходе уменьшаются, т. е. фазовый переход «размывается». Можно предположить, что дополнительный кислород не совсем регулярно распределяется по объему образца и оказывает влияние на изменение параметров решетки при переходе.

В главе 4.1 были приведены материалы публикаций [10, 106], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе (частично), аттестации, подготовке образцов к измерениям, проведении дополнительной термообработки. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных, магнитных и упругих свойств исследуемых соединений, численной обработке данных и принято участие в обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель заявляет об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

4.2. Магнитные свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Магнитные свойства кобальтита $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ позволяют исследовать особенности магнитного поведения фрустрированной Co-подсистемы и ее связь с магнитной R3 подсистемой. Для стехиометрического образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ приведена кривая $\chi_M^{-1}(T)$ магнитной восприимчивости в поле $H = 1$ кЭ (Рисунок 33) при повышении температуры в двух режимах: 1) после предварительного охлаждения без поля (ZFC, сплошные символы) и 2) в поле 1 кЭ (FC, открытые символы). В широком диапазоне температур (100 – 400) К зависимость почти линейна и заметно отклоняется от линейности только ниже ~ 20 К (Рисунок 33, нижняя вставка). Описание зависимости $\chi_M^{-1}(T)$ выше температуры T_S

обобщенным законом Кюри-Вейсса дает параметры $C = 10.40 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -5.3 \text{ K}$. Вклад от Со-подсистемы, слабо меняющийся в интервале ($T_S - 300 \text{ K}$), включен в температурно независимый член χ_0 [30]. Из этих данных получена оценка эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 9.12 \mu_B/\text{f.u.}$ для иона Er, которая очень близка к теоретическому значению $\mu_{\text{eff}} = 9.58 \mu_B$ для свободного иона Er.

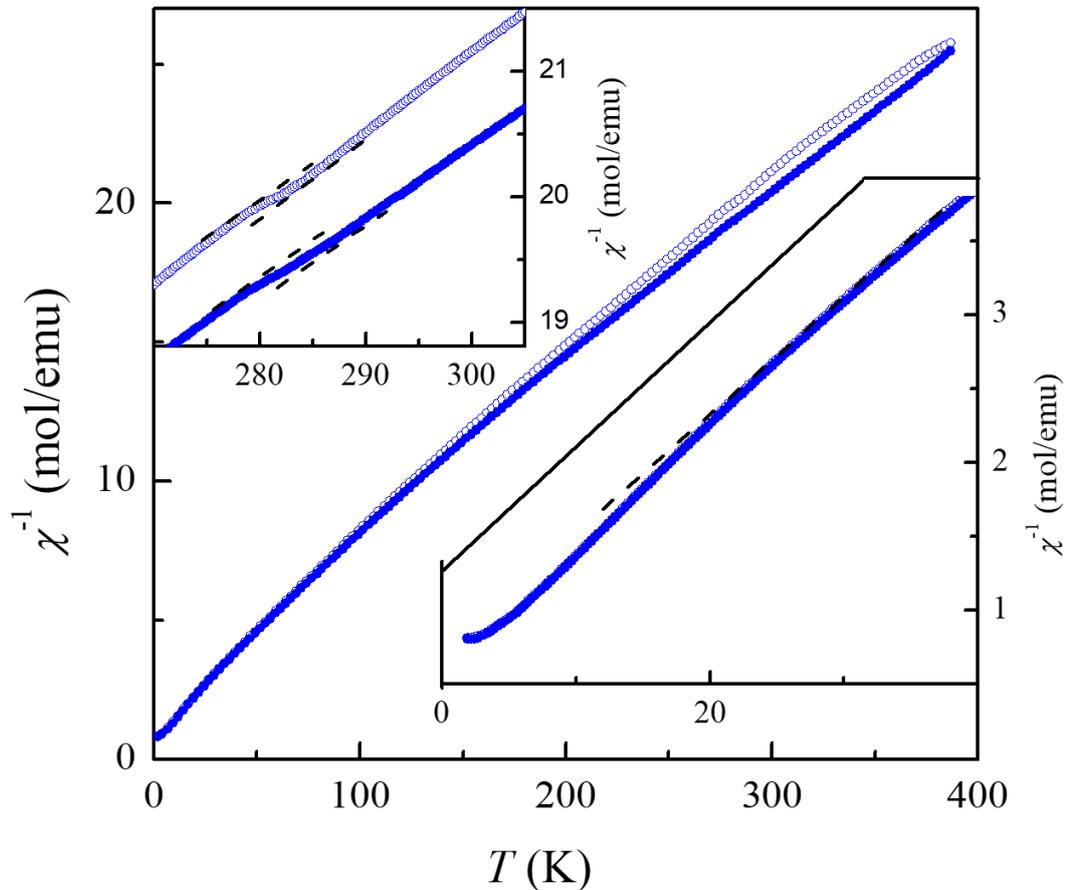


Рисунок 33. Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ для образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы). На вставках показаны области вблизи температуры структурного перехода (вверху) и ниже 40 K (внизу) в большем масштабе.

В области структурного фазового перехода видна слабо выраженная аномалия на фоне значительного температурного хода, обусловленного парамагнитным вкладом ионов Er (Рисунок 33, верхняя вставка). Если аппроксимировать этот вклад в небольшом интервале вблизи T_S линейной зависимостью и вычесть, то аномалия на кривой $\Delta\chi_M = \chi_{M, \text{Er}14}(T) - \chi_{M, \text{Er, para}}(T)$

при структурном переходе будет иметь тот же вид и величину, что и в Y-кобальтите (Рисунок 34 снизу). Видно, что структурный переход в режиме ZFC более резкий, тогда как в режиме FC он размывается, “распадается на части”. Это также хорошо видно на температурной производной $d\chi_M^{-1}/dT$ в области температуры T_S (Рисунок 34 сверху), где в режиме FC наблюдается вместо одного пика несколько, но величины пиков больше разброса точек на кривой. Температура перехода T_S хорошо согласуется с результатами измерения упругих и структурных свойств [10, 106].

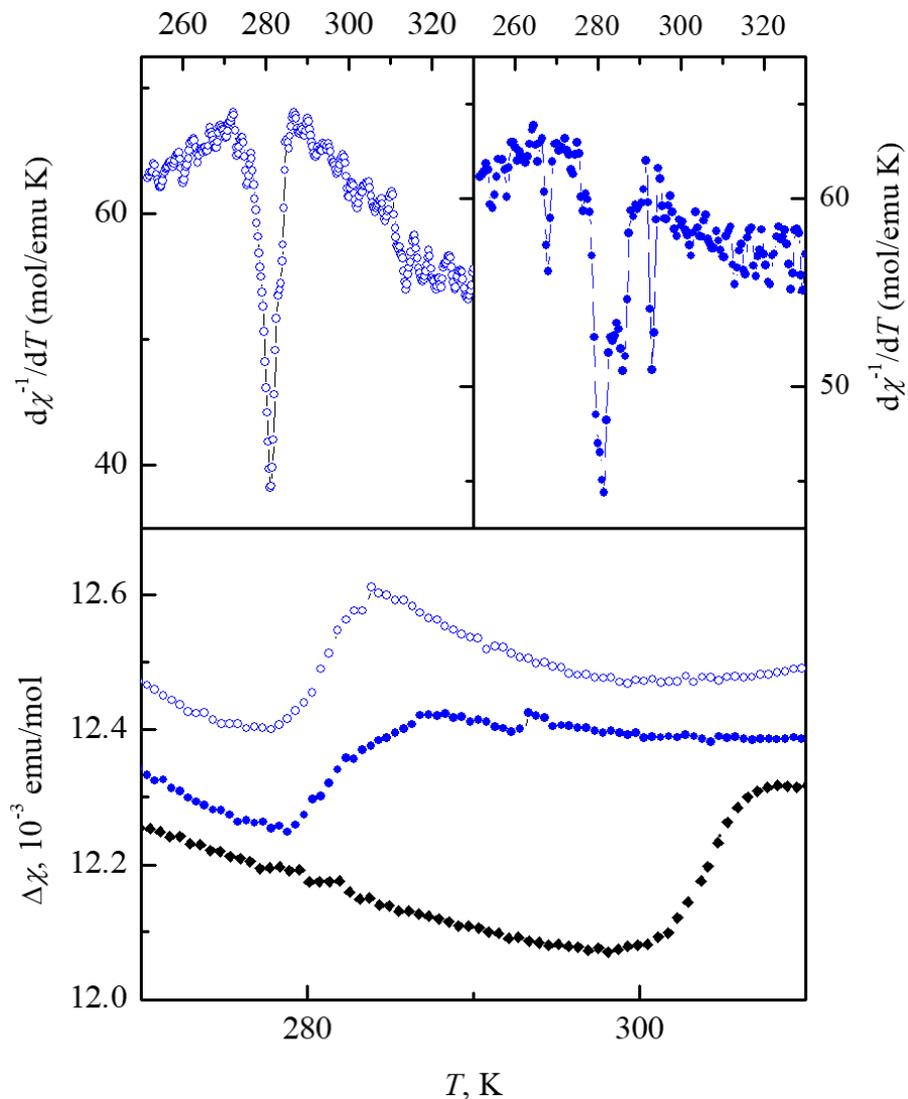


Рисунок 34. Температурная зависимость производной обратной молярной восприимчивости $d\chi_M^{-1}(T)/dT$ в области структурного перехода для образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в режимах ZFC (верхняя панель, слева) и FC (справа). Температурная зависимость молярной восприимчивости $\Delta\chi_M = \chi_{M, \text{Er}114}(T) - \chi_{M, \text{Er, para}}(T)$ образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ после вычитания парамагнитного вклада Er подсистемы в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы) (нижняя панель). Для сравнения показана зависимость $\chi_{M, \text{Y114}}(T)$ образца YBaCo_4O_7 с $T_S \approx 310$ K

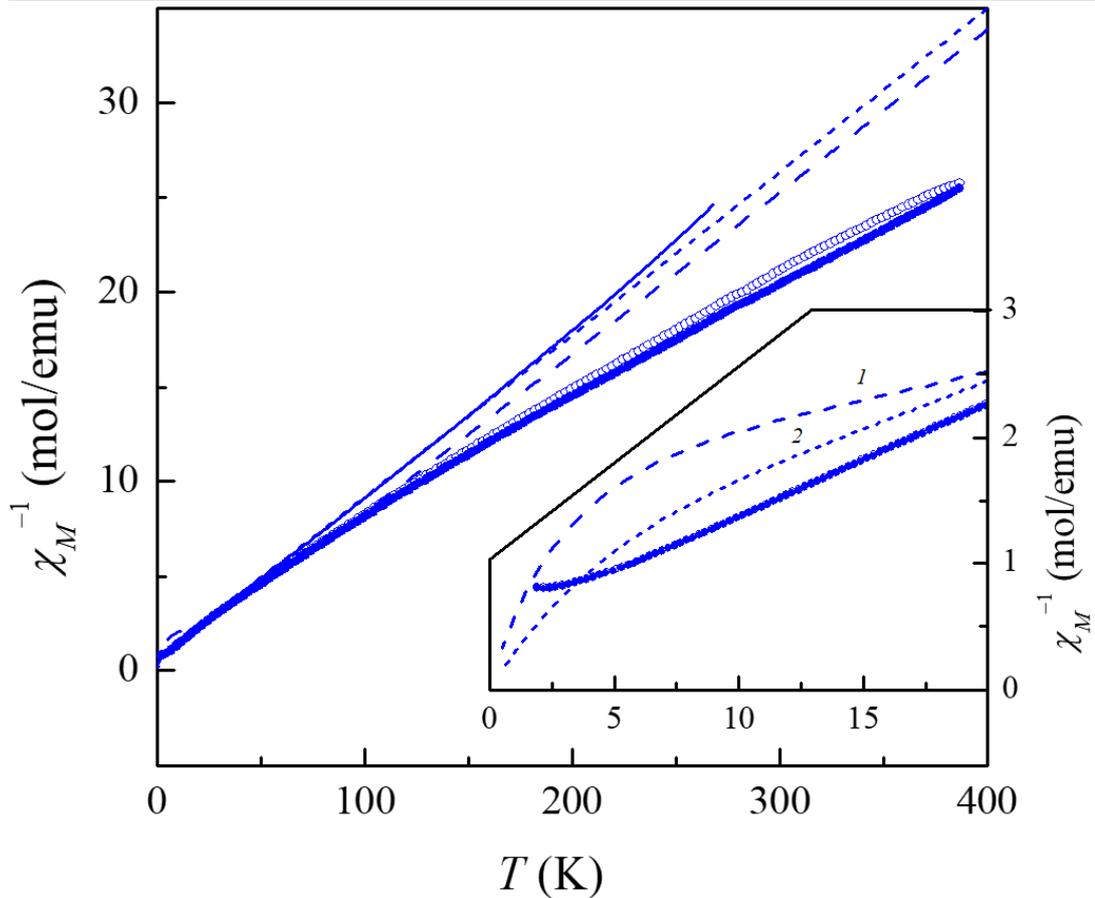


Рисунок 35. Сравнение температурных зависимостей обратной молярной восприимчивости $\Delta\chi_M = \chi_{M, Er114}(T) - \chi_{M, Y114}(T)$ образца $ErBaCo_4O_7$ без вклада Co -подсистемы (сплошные линии) с кривыми, рассчитанными для различных наборов параметров CEF (пунктирные линии). На вставке показана область низких температур в большем масштабе

Сравнение восприимчивостей Er - и Y -кобальтитов показывает, что вклад Co -подсистемы при высокой температуре ~ 400 К составляет до 20 – 30 %, а ниже 150 К уменьшается до 1 – 2 %, и доминирующим становится вклад от Er -подсистемы. Предполагая РЗ подсистему слабо связанной с Co -подсистемой (аргументы в пользу этого предположения будут обсуждаться далее) можно получить восприимчивость Er -подсистемы в виде $\chi_{M, Er}(T) = \chi_{M, Er114}(T) - \chi_{M, Y114}(T)$ (Рисунок 35). Отклонение от этой зависимости при более низких температурах связано, на наш взгляд, с эффектами кристаллического электрического поля (CEF) на ионах Er . Расщепление нижнего уровня основного мультиплета в оксидах составляет 300 – 400 К, поэтому восприимчивость будет изменяться при понижении температуры из-за изменения заселенности уровней, расщепленных CEF . Необычным является то,

что ниже ~ 5 К восприимчивость выходит на постоянную величину, тогда как для крамерсовского иона Er с дублетным основным уровнем при отсутствии магнитного упорядочения в Er-подсистеме она должна была бы продолжать расти. Это может свидетельствовать о расщеплении нижнего дублета эффективным полем от упорядоченной Co-подсистемы (с дальним или ближним магнитным порядком). Возникновение дальнего магнитного порядка в Co-подсистеме не сопровождается заметной аномалией на кривой магнитной восприимчивости при температуре T_M . Также как для родственного Y-соединения слабо выраженную аномалию в виде ступеньки можно обнаружить только на производной $d(\chi_M^{-1})/dT$ (Рисунок 36).

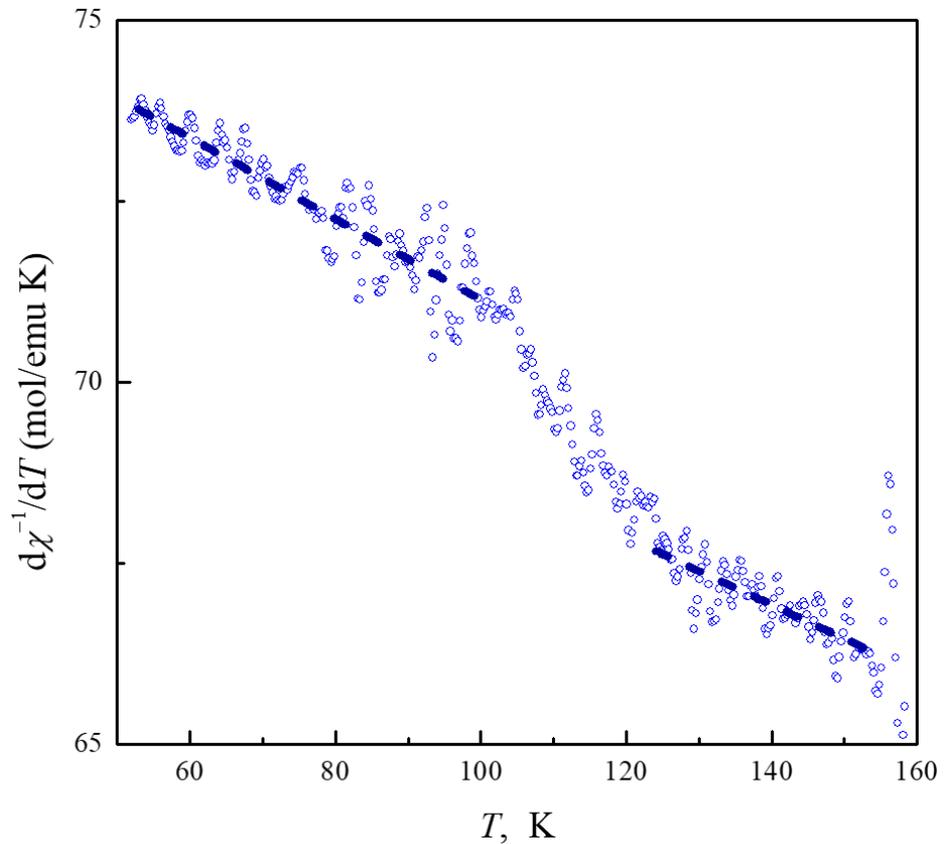


Рисунок 36. Производная обратной молярной восприимчивости $d(\chi_M^{-1})/dT$ образца $ErBaCo_4O_7$ в области температуры T_M магнитного перехода

Отсутствие, по нашим сведениям, каких-либо данных о CEF в кобальтатах R114 не позволяет провести точные расчеты зависимости $\chi_M^{-1}(T)$. Используя два разных набора параметров CEF для одноосных кристаллов типа

RXO₄, в которых РЗ также находятся в октаэдрических позициях, мы рассчитали типичные кривые для восприимчивости поликристаллического образца ErBaCo₄O₇. Основное отличие кривых 1 и 2 (Рисунок 35; пунктирные линии), полученных при усреднении по ориентациям кристаллитов по формуле $\chi(T) = 2/3\chi_{\perp}(T) + 1/3\chi_{\parallel}(T)$ ($\chi_{\parallel}(T)$, ($\chi_{\perp}(T)$ – восприимчивость вдоль и перпендикулярно оси симметрии), от экспериментальных зависимостей состоит в неограниченном возрастании восприимчивости при низких температурах (Рисунок 35; вставка).

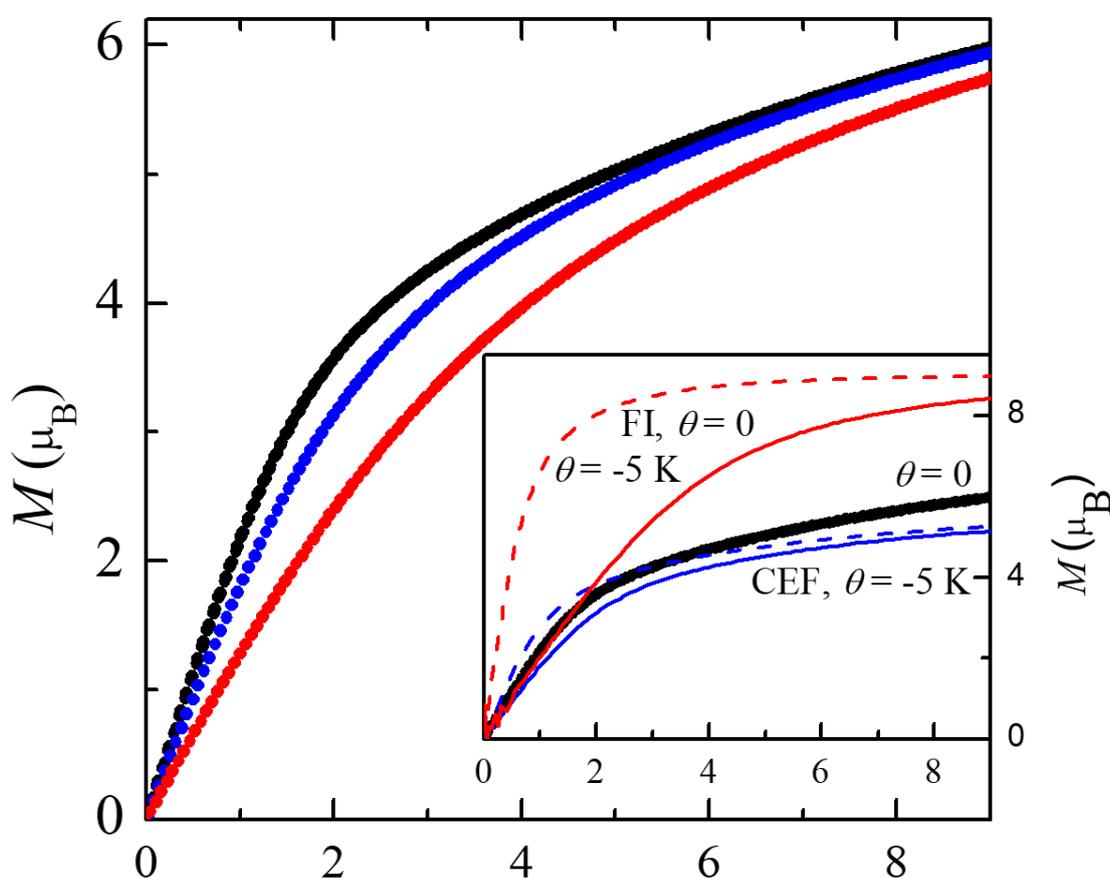


Рисунок 37. Намагниченность $M(B)$ образца $ErBaCo_4O_7$ в статическом поле при низких температурах ($T = 2$ К - кривая 1, $T = 5$ К - 2, $T = 10$ К - 3). На вставке показано сравнение рассчитанной намагниченности $M(B)$ при $T = 2$ К для свободного Er иона и иона в CEF с $\theta = 0$ и $\theta = -5$ К.

Кривые намагничивания $M(B)$ при низких температурах также подтверждают наличие эффектов кристаллического поля (Рисунок 37). Для свободного иона (FI), т. е. в отсутствие кристаллического и обменного полей, намагниченность при $T = 2$ К уже в поле $H \sim 4$ Т должна достигать ~ 97 %

величины насыщения $M_0 = 9 \mu_B$. При наличии обменного взаимодействия с $\theta = -5$ К, но при отсутствии кристаллического поля, Er-подсистема должна быть упорядочена с $T_N \sim \theta \sim 5$ К. На эксперименте намагниченность в поле $H \sim 2$ Т быстро достигает величины $4 \mu_B$ и продолжает линейно расти с большой производной (Рисунок 37, вставка) при дальнейшем повышении поля. Такого поведения магнитных свойств Er-подсистемы можно ожидать, если за счет CEF в спектре Er иона нижним оказался изолированный дублет, дополнительно расщепленный на синглеты обменным полем, наведенным упорядоченной Со-подсистемой.

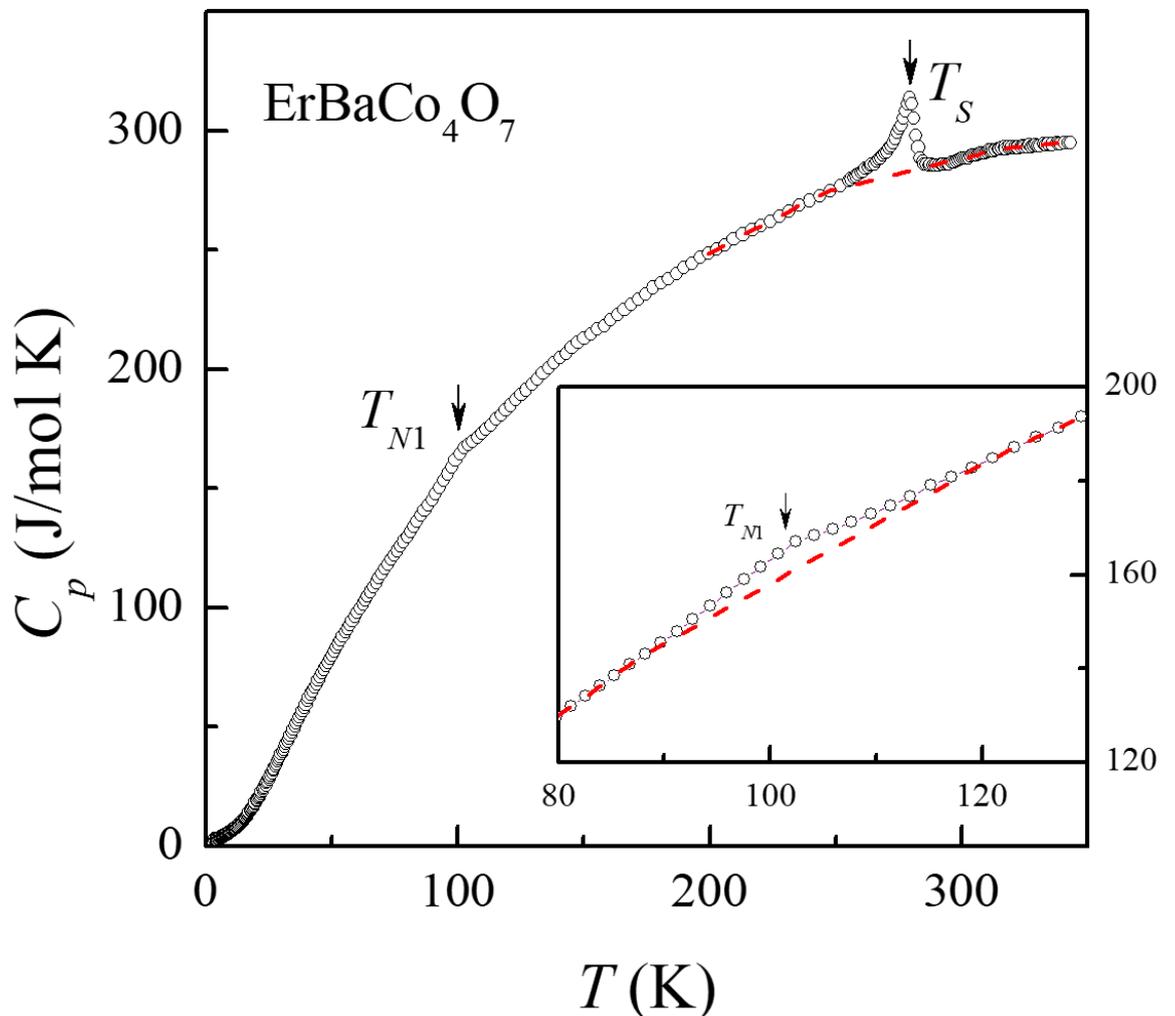


Рисунок 38. Теплоемкость образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в нулевом поле. На вставке показана теплоемкость в области магнитного перехода в большем масштабе

Дополнительную информацию о фазовых переходах в $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ можно получить из измерений теплоемкости (Рисунок 38). При этом в отличие от

восприимчивости вклады в теплоемкость от Eг- и Со-подсистем, вообще говоря, могут быть сравнимы. Стехиометрический образец обнаруживает выраженную λ -аномалию при структурном переходе $T_S = 279.4$ К, которая хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными, а также с нашими результатами измерения структурных и упругих свойств на этом образце. Из работы [31, 70] можно заключить, что величина аномалии теплоемкости при структурном переходе нерегулярно меняется по РЗ ряду кобальтитов, достигая наибольшего значения для Yb иона. Магнитный переход при T_M сопровождается слабо выраженной размытой аномалией (Рисунок 38, вставка).

Для разделения вкладов в аномалию теплоемкости от Со- и РЗ-подсистем необходимы аналогичные измерения на стехиометрическом Y-кобальтите. Вклад в аномалию теплоемкости при T_M от Eг иона можно оценить в приближении эффективного поля, имея информацию о спектре РЗ иона. Ниже температуры структурного перехода T_S в Со-подсистеме постепенно развивается магнитный порядок, который за счет обменного R - Со взаимодействия приводит к появлению эффективного поля на РЗ ионе. Картина похожа на наблюдаемую, например, в РЗ ферритах-гранатах, за исключением того, что переход в Со-подсистеме размазан по температуре на большой интервал. Кроме того, в РЗ ферритах-гранатах две упорядоченные нескомпенсированные Fe-подрешетки создают эффективное подмагничивающее поле на РЗ ионах. В РЗ кобальтитах ферромагнитного момента не наблюдается, т. е. момент от РЗ подсистемы скомпенсирован, например, за счет наведенного антиферромагнитного порядка в РЗ подрешетке. Такая упрощенная картина в целом описывает поведение магнитных и тепловых свойств Eг кобальтита.

В главе 4.2 были приведены материалы публикаций [10, 106], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе (частично), аттестации, подготовке образцов к измерениям, проведении дополнительной термообработки. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных, магнитных и упругих свойств исследуемых

соединений, численной обработке данных и принято участие в обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель заявляет об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

4.3. Упругие свойства системы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Наши исследования показывают, что структурный, и, особенно, магнитный фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ не обнаруживают заметных аномалий на магнитных свойствах. С другой стороны, фазовые переходы различной природы приводят к выраженным аномалиям на температурных зависимостях упругих модулей [71]. В данной главе приведены результаты исследования модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, полученных по разным технологиям: закаленного Q , отожженного A и подвергнутого дополнительной термообработке T [10, 106].

Как известно, в стехиометрическом соединении снятие фрустраций при искажении структуры от гексагональной к орторомбической симметрии способствует установлению дальнего магнитного порядка в Co -подсистеме. [10, 106]. При этом, можно отследить также влияние различного содержания x кислорода в образцах на аномалии на зависимостях $E(T)$ и $q^{-1}(T)$ при структурном и магнитном фазовых переходах. Для удобства сравнения модулей Юнга на различных образцах далее приводятся относительные изменения $\Delta E(T)/E_0$, нормированные на значения $E_0 = E(T=300 \text{ К})$ при 300 К, где $\Delta E(T) = E(T) - E_0$. Для большей наглядности на рисунках отдельные диапазоны температур на графиках $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ в области фазовых переходов будут представлены в большем масштабе на вставках.

Как было показано в наших работах [10, 106], структурный переход при температуре T_S в отожженном образце A сопровождается резким скачком $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ (Рисунок 39). Температура перехода, определенная по максимуму производной $(1/E_0)dE/dT$ модуля, составляет

$T_{Su} = 278$ К и $T_{Sd} = 275$ К при нагреве при охлаждении, соответственно (Рисунок 40). Гистерезис ~ 3 К указывает на переход I рода. На закаленном образце Q и на образце T с дополнительной термообработкой аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_S выражены очень слабо и видны только на производной $(1/E_0)dE/dT$ (Рисунок 39). Температура T_S перехода для всех образцов меняется незначительно [10].

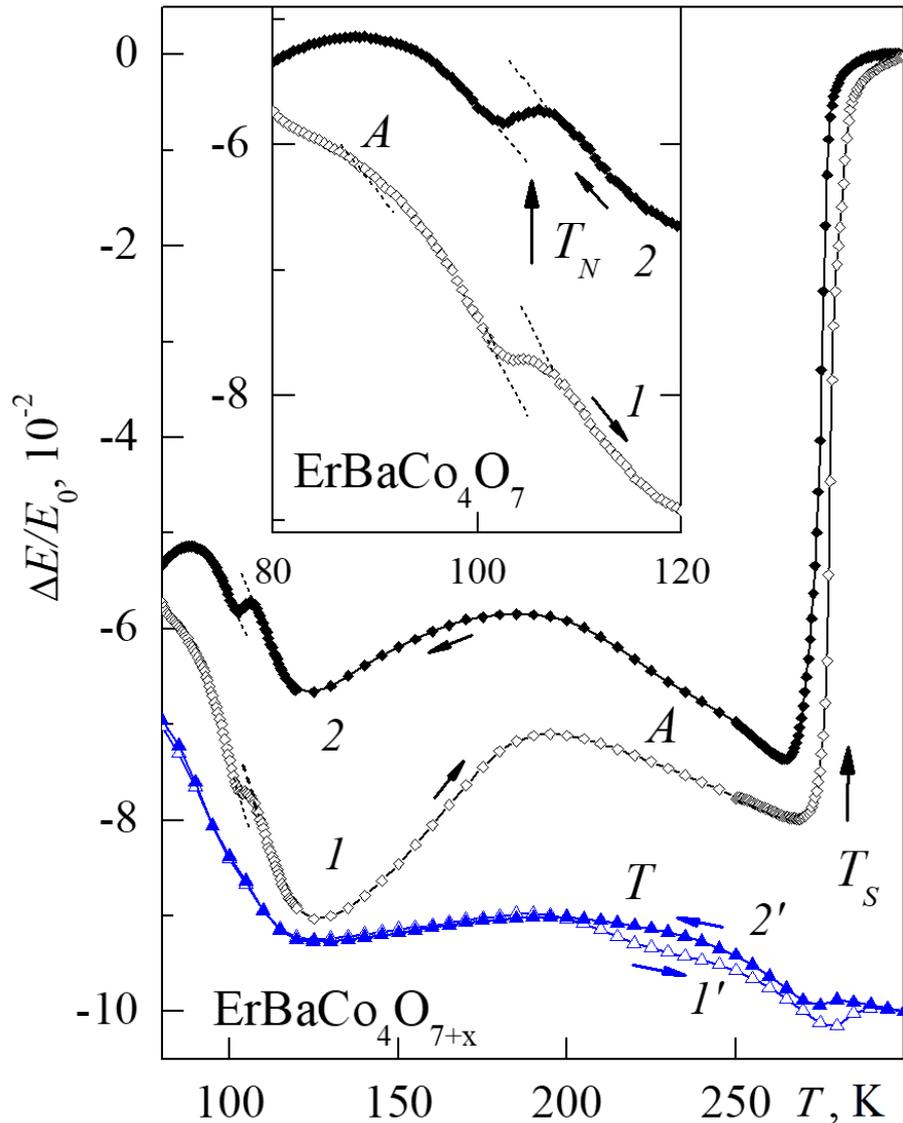


Рисунок 39. Модуль Юнга $\Delta E/E_0$ для отожженного A (кривые 1, 2; пунктир - экстраполяция температурного хода вне аномалии) и термообработанного T (кривые 1', 2') образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы). (вставка) Модуль Юнга в области магнитного перехода для отожженного образца A в большем масштабе [106]

Резкое уменьшение величины аномалий на кривых $\Delta E(T)/E_0$ в серии образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ при изменении x связано, на наш взгляд, с изменением

величин изотропной и анизотропной деформаций при структурном переходе, которые дают разный в модуль Юнга [110, 111]. Согласно нашим рентгеновским данным [10, 106], при увеличении x величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет величину и знак.

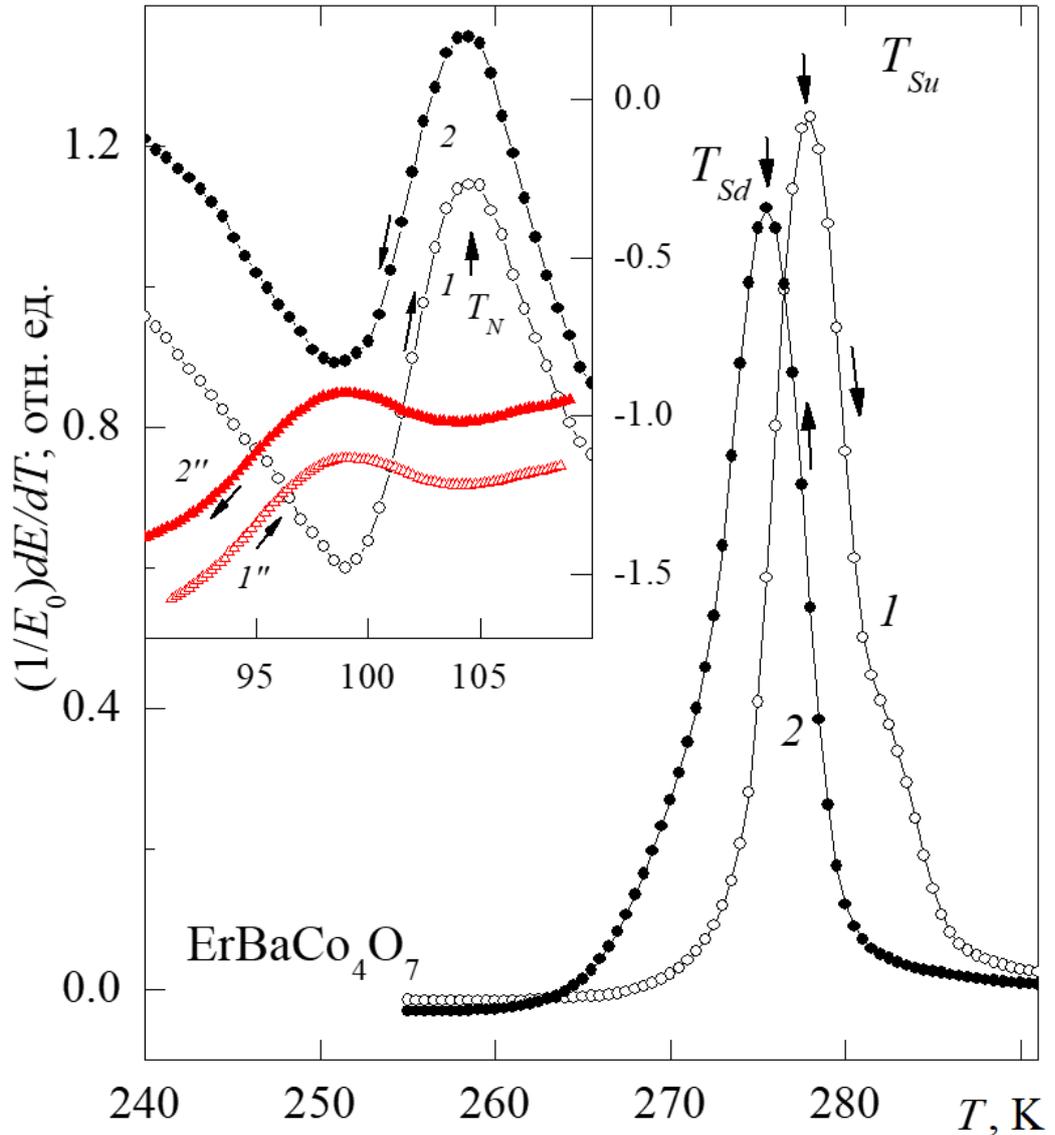


Рисунок 40. Зависимость производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ от температуры для стехиометрического А образца $ErBaCo_4O_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ в области магнитного перехода для стехиометрического А (кривые 1, 2) и закаленного Q (кривые 1'', 2'') образцов [106]

На зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ структурный и магнитный переходы в серии образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением кислорода от стехиометрического проявляются в виде выраженных максимумов

поглощения. Структурный переход в образце А, например, сопровождается двойным максимумом при T_S и $T_d = 220$ К (Рисунок 41). При нагреве максимум, имеющий вид λ -аномалии, наблюдается при $T_{Su} = 278$ К, а при охлаждении этот максимум при T_{Sd} заметно уширен и смещен вниз по температуре [10]. Дополнительная термообработка отожженного образца А значительно «съедает» аномалии при T_S на кривых $q^{-1}(T)$, также как и на кривых $\Delta E(T)/E_0$ (Рисунок 41, образец Т, кривые 1', 2').

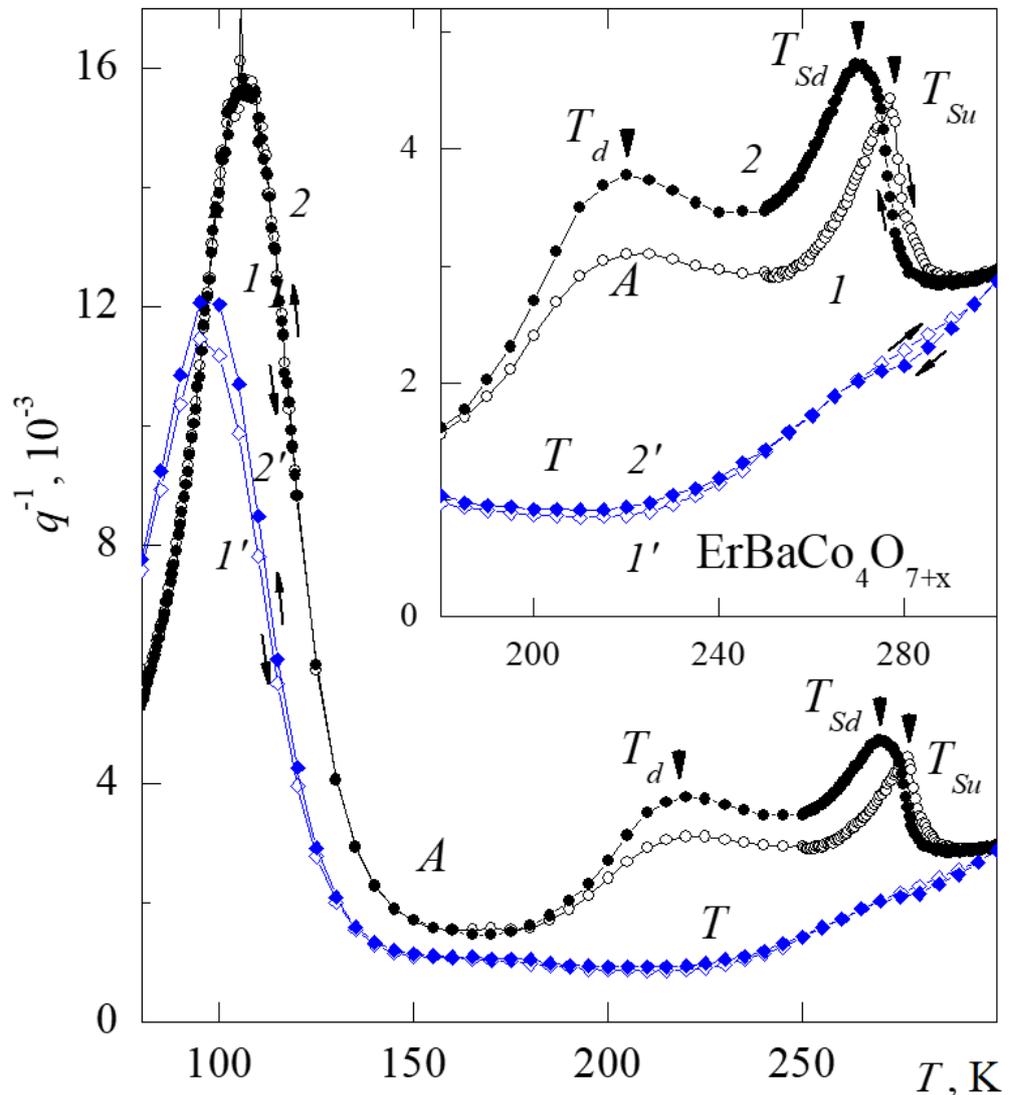


Рисунок 41. Температурная зависимость коэффициентов внутреннего трения для стехиометрического А (кривые 1, 2) и термообработанного Т (кривые 1', 2') образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для отожженного А и закаленного Q образцов области структурного перехода в большем масштабе [106]

В искаженном образце $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ можно ожидать аномалии упругих свойств при T_N за счет магнитного упорядочения в Со-подсистеме. Действительно, как было продемонстрировано в наших публикациях [10, 106], для отожденного образца *A* в области T_N наблюдается отрицательный скачок $\Delta E(T)/E_0$ на фоне монотонного изменения модуля при нагреве и при охлаждении (Рисунок 39). С учетом температурного хода на кривых $\Delta E(T)/E_0$ (пунктир) величины скачков при охлаждении и нагреве совпадают и составляют $\delta E(T_N)/E_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$ (Рисунок 39, вставка). Точка фазового перехода $T_N = 105$ К, соответствующая скачку на зависимости $\Delta E(T)/E_0$, близка к литературным данным для иттриевого кобальтита (Рисунок 40, вставка). Аномалия модуля Юнга при T_N сопровождается сильным асимметричным максимумом поглощения на кривой $q^{-1}(T)$ (Рисунок 41, кривые 1, 2). Отсутствие этого максимума в сильно разбавленных кобальтитах $\text{RBaCoZn}_3\text{O}_{7+x}$ подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Со-подсистеме [112]. Близость аномалий на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ и их температур по величине в Er- и Y-кобальтитах позволяет предполагать, что поведение Со-подсистемы в этих образцах аналогично.

При небольшом увеличении x кислорода в образцах *Q* и *T* (Рисунок 40, кривые 1'', 2'' на вставке) аномалии и максимумы на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_N уменьшаются и размываются, и видны только на производной $(1/E_0)dE/dT$ модуля Юнга [106]. Таким образом, магнитный переход в серии Er образцов при небольшом увеличении x содержания кислорода обнаруживает тенденцию к подавлению, хотя, согласно нашим рентгеновским исследованиям, структура остается искаженной и фрустрации сняты [19, 106].

В главе 4.3 были приведены материалы публикаций [10, 106], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе (частично), аттестации, подготовке образцов к измерениям, проведении дополнительной термообработки. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных, магнитных и упругих свойств исследуемых соединений, численной обработке данных и принято участие в обсуждении

полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель заявляет об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

5. Влияние разбавления в фрустрированной подсистеме на структурные и магнитные фазовые переходы в системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

5.1. Структурные свойства системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

Исследования системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ позволяют выявить влияние замещения y в Co-подсистеме на температуру, характер и величину искажения структуры. Измерения структурных и упругих свойств проводились аналогично описанному для Eг-кобальтитов и представлены в опубликованных работах автора [12, 13].

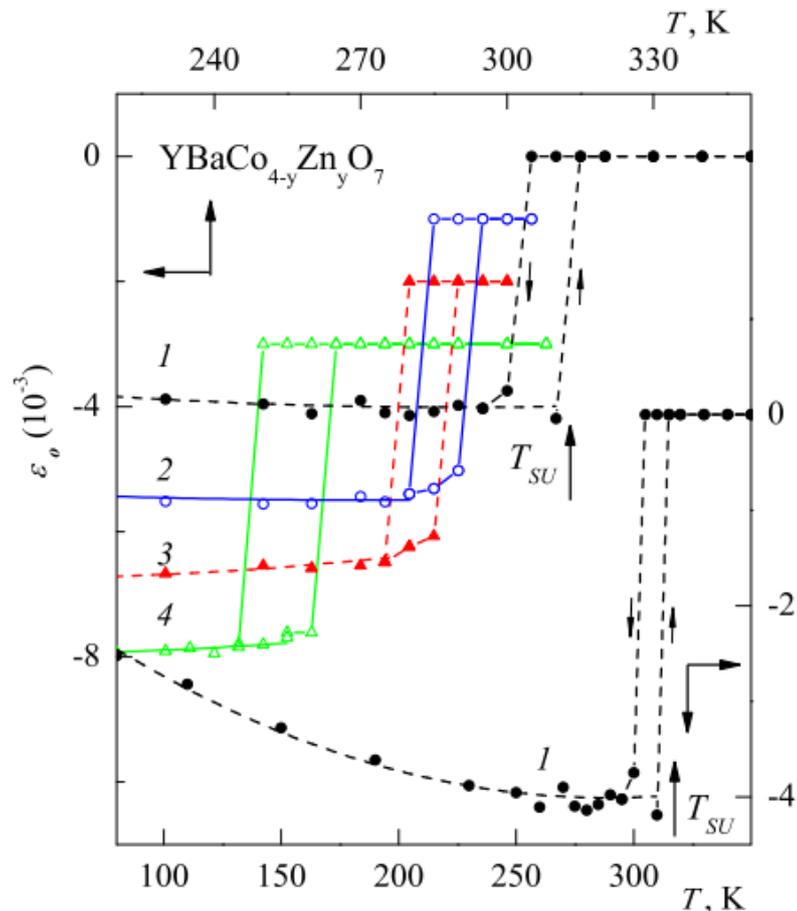


Рисунок 42. Ромбическое искажение $\varepsilon_0 = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ структуры отождествленных замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ с различным разбавлением Zn (кривые 1 - $y = 0$, 2 - $y = 0.1$, 3 - $y = 0.2$, 4 - $y = 0.3$). (внизу - зависимость $\varepsilon_0(T)$ для образца с $y = 0$ в более широком диапазоне температур) [13]

Для описания небольшого искажения решетки при структурном переходе в серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ образцов предпочтительно использовать анизотропную $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и изотропную $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ деформации. Анизотропная деформация, описываемая расщеплением одного рефлекса $\{(400) + (260)\}$, не зависит от деюстировки образца и определяется достаточно точно. Скачок объема $\Delta V/V$ при фазовом переходе невелик, так как обусловлен близкими по величине и имеющими разные знаки скачками параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$. Ошибка определения объемной деформации, задаваемой изменениями положения рефлексов с разными брегговскими углами, может быть значительной. Поэтому для анализа деформации решетки при фазовом переходе в зависимости от замещения у ионами Zn мы используем далее величины ε_o и $\Delta c/c$ [12].

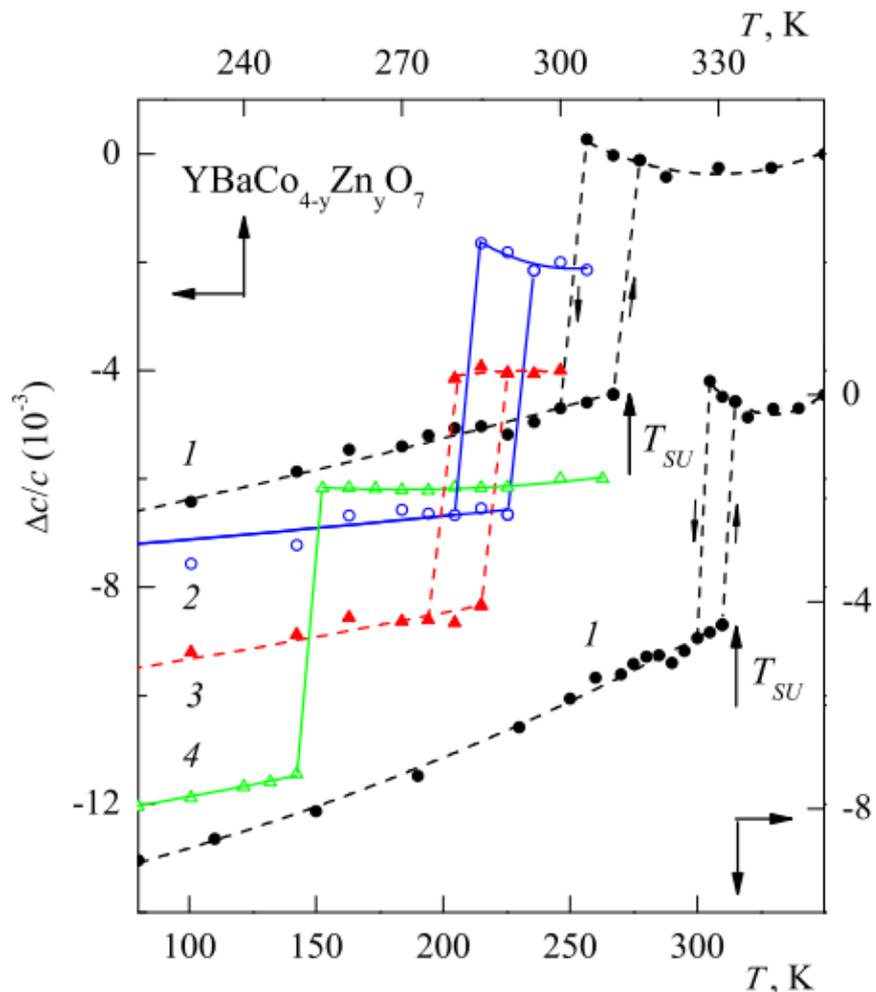


Рисунок 43. Параметр $\Delta c(T)/c$ отождествленных замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ с различным разбавлением Zn (кривые 1 - $y = 0$, 2 - $y = 0.1$, 3 - $y = 0.2$, 4 - $y = 0.3$). (внизу-зависимость $\Delta c(T)/c$ для образца с $y = 0$ в более широком диапазоне температур) [13]

Для незамещенного образца с $y = 0$ при фазовом переходе одновременно скачком возникают ромбическое искажение $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ (Рисунок 42) и объемная деформация $\Delta V/V \sim 10^{-3}$ за счет изменения параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ (Рисунок 43). При понижении температуры от T_S до 80 К степень ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ уменьшается в два раза за счет роста параметра a (Рисунок 42, внизу) [12, 13]. Параметр $\Delta c/c$ ниже T_S продолжает уменьшаться, обуславливая основной вклад в тепловое расширение. Похожее поведение ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ и параметра $\Delta c/c(T)$ с температурой подробно описано ранее для отожженного Er кобальтита (см. выше).

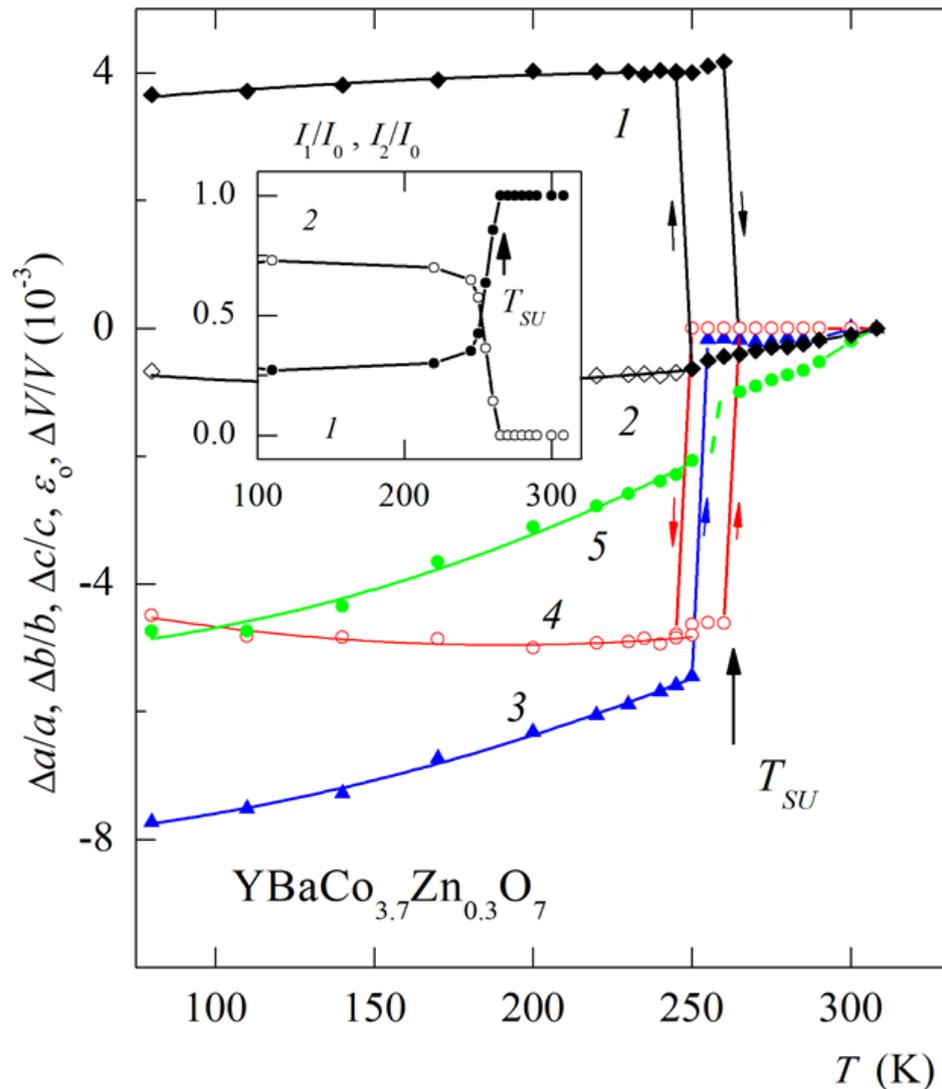


Рисунок 44. Параметры решетки и симметричные деформации (кривые 1 - $\Delta a/a$, 2 - $\Delta b/b$, 3 - $\Delta c/c$, 4 - ε_o , 5 - $\Delta V/V$) отожженного замещенного образца $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с разбавлением $y = 0.3$ (параметры $\Delta a_i/a_{i0} = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$ нормированы на значение $a_{i0} = a_i(T = 300 \text{ K})$, где $a_i = a, b, c, \varepsilon_o, V$). (вставка - интенсивности компонент (400) (I_1/I_0 , 1) и (260) (I_2/I_0 , 2) расщепленного пика при фазовом переходе) [12]

Более детально характер изменения метрики решетки при фазовом переходе в замещенной системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ был изучен на примере образца с $y = 0.3$ и описан в публикациях [12, 13] (Рисунок 44). В целом, изменение параметров ячейки и симметричных деформаций аналогично подробно описанному выше для $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Скачки параметров $\Delta b/b \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx 5 \cdot 10^{-3}$ разного знака и сравнимой величины при фазовом переходе приводят к скачкам ромбической $\varepsilon_o \approx -5 \cdot 10^{-3}$ и объемной $\Delta V/V \sim 1 \cdot 10^{-3}$ деформаций. Ниже температуры T_S перехода тепловое расширение вдоль оси c в несколько раз превышает расширение вдоль осей b и a . Двухфазное состояние образца регистрируется в области температур (265 - 270) К по раздвоению дифракционного пика (004).

При разбавлении кобальтовой подсистемы температура T_S перехода монотонно падает от $T_S > T_{room}$ до (265 - 270) К для образцов с $y = 0$ и 0.3, соответственно. Отметим закономерности изменения рентгенограмм и параметров структурных переходов при диамагнитном разбавлении фрустрированной Со-подсистемы. 1) Отношение интенсивностей компонент расщепленного рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ при ромбическом искажении структуры близко к значению 2:1. Это свидетельствует о сохранении знака ромбического искажения $\varepsilon_o < 0$. 2) При увеличении y величины скачков параметров ячейки и симметричных деформаций при температуре T_S немного растут, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается (см. далее) (Рисунок 43) [12, 13]. 3) Диамагнитное разбавление ионами Zn в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ иначе сказывается на объемной деформации, чем отклонение от стехиометрии по кислороду в Y- и Er- сериях кобальтитов [10, 106].

Так как скачки объема $\Delta V/V < 10^{-3}$ при фазовом переходе в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ недостаточно надежно регистрируются рентгеновским методом, дополнительно измерялось линейное тепловое расширение с помощью тензодатчиков (Рисунок 45). Как описано в нашей работе [12], положительный скачок $\Delta l/l_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ при охлаждении через

температуру T_S в незамещенном соединении YBaCo_4O_7 меняется на отрицательный скачок для замещенного образца с $y=0.3$. Учитывая соотношение $\Delta V/V_0 \approx 3 \cdot \Delta l/l_0$ между линейным и объемным расширениями на поликристалле, получаем, что в серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ объемная аномалия при фазовом переходе не превышает 10^{-3} , в соответствие с рентгеновскими данными.

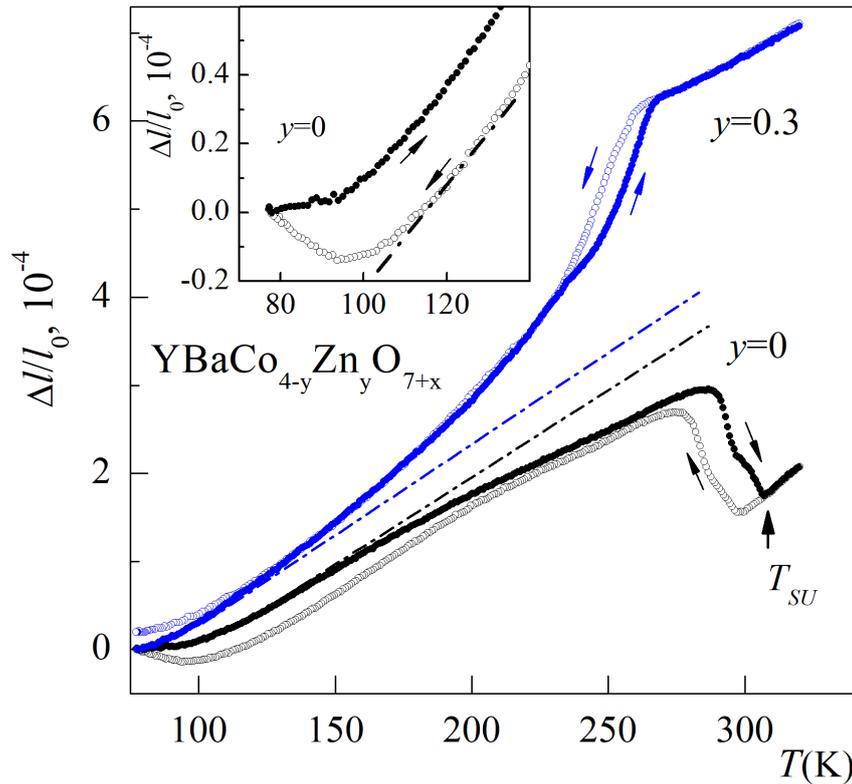


Рисунок 45. Линейное тепловое расширение $\Delta l/l_0$ замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы) (кривые 1 - $y = 0$, 2 - $y = 0.3$). (вставка - область магнитного перехода в большем масштабе) [12]

Как описано в 3 главе, ниже температуры T_S имеется значительный магнитоупругий вклад в тепловое расширение, связанный с постепенным развитием ближнего магнитного порядка. Как и скачок, магнитоупругий вклад имеют разный знак для замещенного и незамещенного образцов. Выше T_S тепловое расширение для этих образцов одинаково. В образце с $y=0$ $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при установлении дальнего магнитного порядка ниже 100 К магнитоупругий вклад приводит к отрицательному тепловому расширению, которое в образце с $y = 0.3$ практически пропадает (Рисунок 45, вставка) [12].

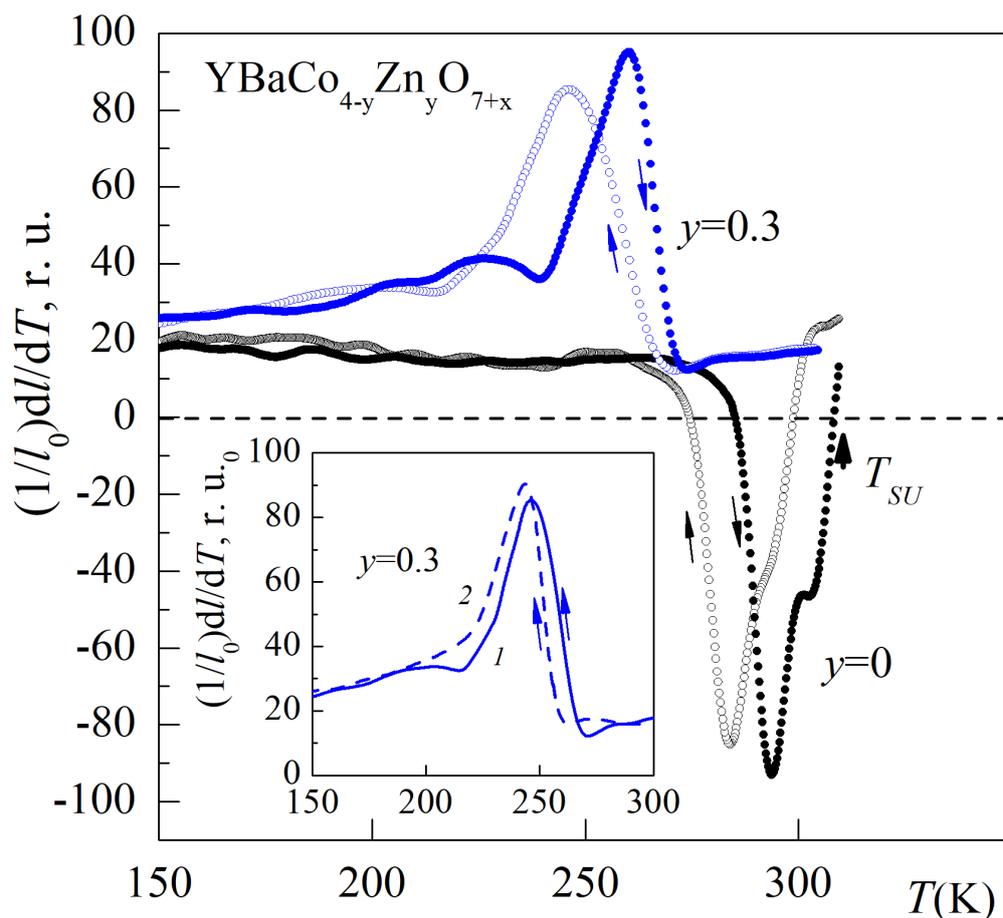


Рисунок 46. Коэффициент линейного теплового расширения $\alpha = (1/l_0)dl/dT$ образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы) (кривые 1 - $y = 0$, 2 - $y = 0.3$) в области структурного перехода. (вставка - коэффициент линейного расширения для образца с $y = 0.3$: кривые 1 - $H = 0$ T, 2 - $H = 2$ T) [12]

Для определения температуры перехода и величины гистерезиса в серии образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_7$ использовались кривые $\alpha(T) = (1/l_0)dl(T)/dT$ (коэффициент теплового расширения), полученные численным дифференцированием со сглаживанием из экспериментальных кривых $\Delta l(T)/l_0$ (Рисунок 46). Для нестехиометрических или разбавленных образцов из-за неоднородности состава по объему аномалии на кривых $\Delta l(T)/l_0$ и $\alpha(T)$ размываются. Для образцов с $y = 0$ и 0.3 температуру T_{SU} при нагреве можно привязать к верхним точкам излома на кривой $\Delta l(T)/l_0$ (окончание перехода) или середине скачка (максимуму на кривой $\alpha(T)$). Как описано в нашей работе [12], для образца с $y = 0$ эта точка совпадает с температурой перехода $T_{SU} = 313$ K, известной из других исследований. Для образца с $y = 0.3$ скачок растянут по

температуре и максимум $\alpha(T)$ более широкий, т. е. переход более затянут. Для образца с $y = 0.3$ обнаружено заметное влияние магнитного поля $H = 2$ Т, которое уменьшает температуру на $\Delta T_S \sim 5$ К (Рисунок 46, вставка).

Для структурных переходов типа смещения, к которым, как считается, относятся переходы в РЗ кобальтитах, между температурой перехода T_S и углом φ_0 разворота тетраэдров при 0 К установлена связь $k_B T_S = K \varphi_0^2$ [13]. В этом случае при понижении температуры T_S следовало ожидать уменьшения ромбической деформации $\varepsilon_0 \sim \varphi_0$. Для серий $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ эксперименте наоборот наблюдается увеличение анизотропной деформации при диамагнитном разбавлении Со-подсистемы.

В главе 5.1 были использованы материалы публикаций [12, 13], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в аттестации и подготовки образцов к измерениям, проведении экспериментов по изучению структурных и упругих свойств исследуемых соединений, численной обработке данных и обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и выполнена публикация в рецензируемом журнале. Соискатель заявляет об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

5.2. Упругие свойства системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$)

Измерения упругих свойств серии соединений $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.3$) дают дополнительную информацию о фазовых переходах при диамагнитном разбавлении фрустрированной Со-подсистемы ионами цинка Zn^{2+} . Далее приводятся результаты для образцов с разбавлением $y = 0.1$ и 0.3 , у которых температура T_S ниже 300 К, и они доступны для исследования методом составного вибратора (Рисунок 47). На рисунках представлены стабильные кривые $\Delta E(T)/E_0$, полученные после нескольких предварительных циклов термоциклирования [12, 13].

О структурном переходе свидетельствуют наличие выраженного минимума и значительного гистерезиса на кривых $\Delta E(T)/E_0$ отоженных

образцов. На закаленных образцах серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ никаких аномалий упругих свойств в области температур (200 – 280) К не наблюдалось, и они появляются после отжига этих же образцов [12]. Минимумы на кривых $\Delta E(T)/E_0$ уменьшаются по величине и смещаются в область более низких температур при увеличении разбавления ионами Zn (Рисунок 47). Температуры T_{SU}/T_{SD} структурных переходов, определяемые по локальным минимумам, для образцов с $y = 0.1$ и 0.3 лежат ниже 300 К в согласии с рентгеновскими данными.

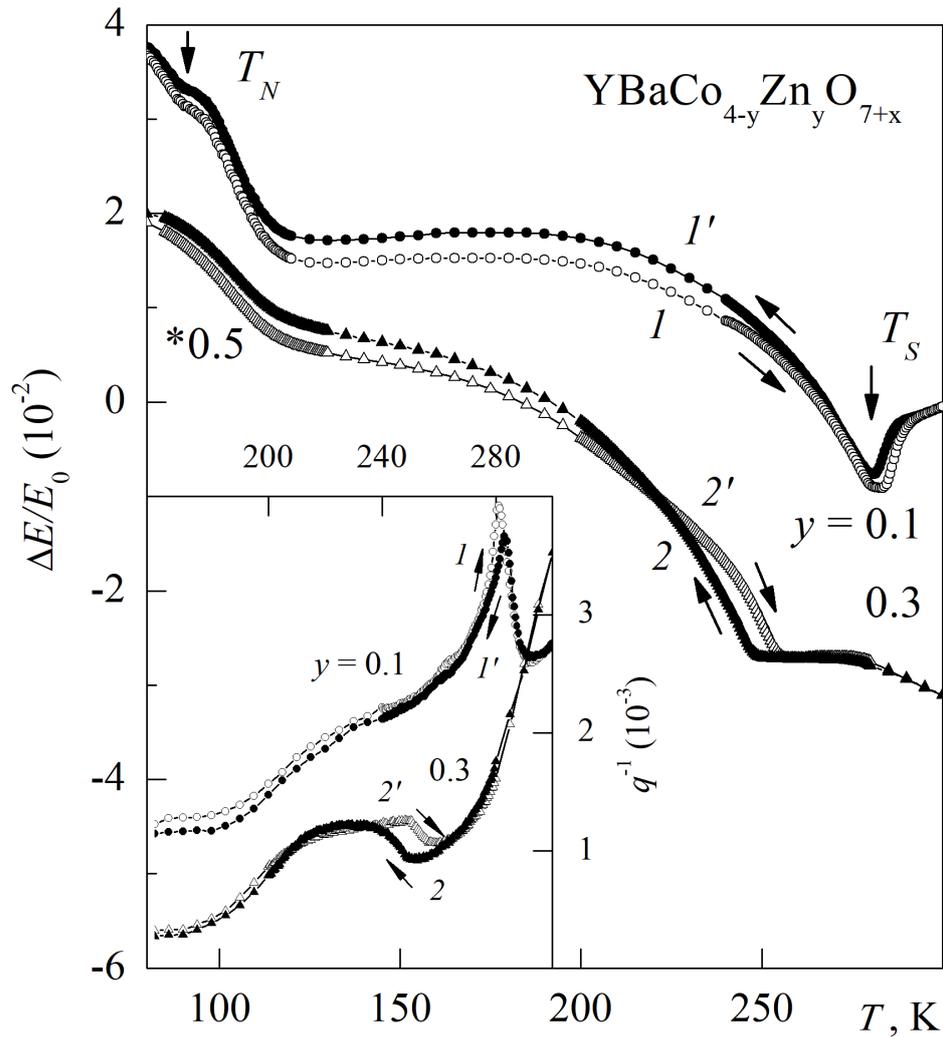


Рисунок 47. Модуль Юнга $\Delta E/E_0$ для образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 - $y = 0.1$, 2 - $y = 0.3$) при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы; кривые смещены по вертикальной оси на произвольную величину). (вставка - коэффициент внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для этих образцов: кривая 1 - $y = 0.1$, 2 - $y = 0.3$) [12]

Зависимости коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ выявляют те же закономерности модификации структурного перехода в образцах при

диамагнитном разбавлении (*Рисунок 47*, вставка) [12, 13]. Для образца с $y = 0.1$ на кривой $q^{-1}(T)$ наблюдается четкая λ -аномалия в области температур (275 – 285) К, которая для образца с $y = 0.3$ превращается в “ступеньку” и сдвигается вниз по температуре.

В главе 5.2 были использованы материалы публикаций [12, 13], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в аттестации и подготовки образцов к измерениям, проведении экспериментов по изучению структурных и упругих свойств исследуемых соединений, численной обработке данных и обсуждению полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель заявляет об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6. Структурные и магнитные фазовые переходы в стехиометрических РЗ кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ (магнитный РЗ ион с большой анизотропией)

6.1. Система $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

6.1.1. Структурные свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

В серии РЗ кобальтитов стехиометрический $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x = 0$ имеет самую высокую температуру структурного перехода $T_S > 300$ К. Поэтому влияние условий термообработки и нестехиометрии по кислороду на кристаллическую структуру $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ исследовалось по рентгенограммам при комнатной температуре на закаленном образце Q и образцах с различным избытком кислорода $x = 0, 0.1$. В работе представлены и обсуждаются рентгенограммы в широком диапазоне углов $2\theta \sim (20 - 120)^\circ$ (типичная дифракционная картина вместе с результатами полнопрофильного анализа будет показана в следующем разделе) и ограниченном диапазоне углов $2\theta \sim (55-70)^\circ$. Полная рентгенограмма позволяет определить/уточнить кристаллическую симметрию соединения, а изучение положения и профиля отдельных пиков получить данные о параметрах (метрике) решетки при разных температурах. Уточнение структуры и определение ее параметров проводилось

по полной рентгенограмме в диапазоне углов $2\theta \sim (20 - 120)^\circ$. При обсуждении далее, также, как и для серии Y-кобальтитов, приводится только часть рентгенограммы, рефлексы которой дают возможность диагностировать наличие двухфазного состояния образца и ромбического искажения структуры [19]. В этом диапазоне расположены сильные пики $\{(332)+(062)\}$ и $\{(400)+(260)\}$ с брегговскими углами 62.5° и 69° , соответственно, расщепление которых свидетельствует о ромбическом искажении структуры.

В наших публикациях [26, 113] показано, что образец с $x = 0.1$ и образец Q при комнатной температуре имеют гексагональную структуру и не испытывают искажения структуры вплоть до гелиевых температур [56]. Параметры и объем элементарной ячейки, величина искажения и качество описания χ^2 рентгенограмм приведены ниже (Таблица 2).

Таблица 2. Параметры a (a_{av} для искаженного образца), b ($\sqrt{3}a$ для гексагонального образца), c и объем V элементарной ячейки, величина орторомбического искажения ε_o образцов $DyBaCo_4O_{7+x}$ с различным избытком кислорода x (параметр χ^2 характеризует качество описания рентгенограммы) [26]

образец, x	$a(a_{av}), \text{ \AA}$	$b(\sqrt{3}a), \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\varepsilon_o (\Delta a/a), 10^{-3}$	χ^2
0	6.3061 (6.3191)	10.9676	10.2193	-4.14	2.71
0.1	6.3048	(10.9203)	10.2365	0	3.22
Q	6.3097	(10.9288)	10.2311	0	3.92

Структура стехиометрического образца с $x = 0$ описывается в рамках пространственной группы $Pbn2_1$ с небольшим ромбическим искажением $\varepsilon_o = (a - b/\sqrt{3})/a = -3.9 \cdot 10^{-3}$ (Рисунок 48a) [15, 26]. В образце с $x = 0.1$ эти рефлексы, для которых $d_1 = d_2$ при $b_o \approx \sqrt{3}a_o$, не расщеплены.

Для искаженного и неискаженного образцов [26] средние значения параметров ячейки близки $a_{av} = (a + b/\sqrt{3})/2 \approx a_h$ и $c \approx c_h$. При искажении параметр a изменяется мало, а параметры $b \approx \sqrt{3}a$ и c увеличиваются и уменьшаются, соответственно. В предположении линейной зависимости

параметров ячейки a_{av} , и c от параметра x для закаленного образца Q была получена оценка отклонения от стехиометрии $x \approx 0.07$.

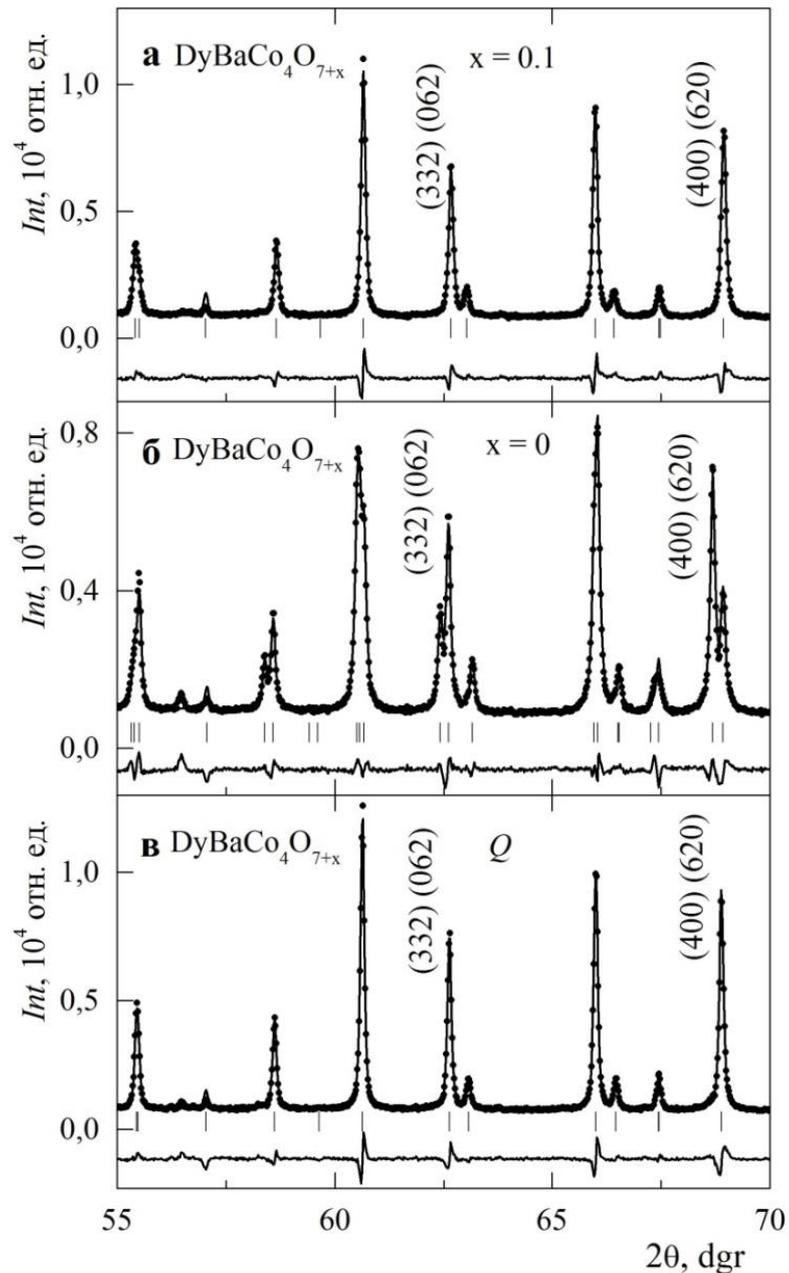


Рисунок 48. Порошковые дифрактограммы соединений $DyBaCo_4O_{7+x}$ с разными отклонениями от стехиометрии $x = 0.1$ (а), 0 (б) и для закаленного образца Q (в) на излучении $CoK_{\alpha 1}$. Положения рефлексов, согласно сингонии, обозначены черточками внизу (в случае искаженного соединения с $x = 0$ используется ограниченный список пиков для группы $R\bar{6}3m$ при условии $b_0 \neq \sqrt{3}a_0$). Разностная функция между эмпирическими данными (точки) и теорией (линии) показана внизу каждого блока [26]

При анализе стехиометрического соединения $x = 0$ добавили вторую гексагональную фазу с объемной долей около 25 %, что привело к уменьшению параметра χ^2 (ранее он был более 4) и разностной функции. Эта неискаженная

минорная фаза неоднородна по избытку кислорода x , так как имеет достаточно большую ширину $w(2\theta)$ линий в области углов $2\theta > 100^\circ$. Склонность кобальтитов к расслоению на фазы наблюдалась и обсуждалась для систем $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [44] и $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [19] на закаленных или нестехиометричных образцах.

В главе 6.1.1 были приведены основные результаты публикаций [26, 15], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в аттестации и подготовки образцов к измерениям. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных и магнитных свойств исследуемых соединений, численной обработке данных. Также совместно с научной группой было проведено обсуждение полученных результатов, подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6.1.2. Магнитные свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Для исследования взаимодействия редкоземельной и кобальтовой подрешеток в системе $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x=0, 0.1$ были проведены измерения восприимчивости на переменном токе ($f=980$ Гц, $H_\perp=10$ Э) (Рисунок 49) и намагниченности в импульсном магнитном поле [26].

В области температур (90 - 170) К зависимости обратной восприимчивости $\chi_{ac}^{-1}(T)$, опубликованные в работе автора [26], для двух образцов очень близки и следуют закону Кюри-Вейсса со сравнимыми значениями параметров. В этой области, как было показано в 4 главе на примере Er -кобальтита, вклад R3-подсистемы становится преобладающим над вкладом Co-подсистемы. Эффективные моменты $\mu_{eff}=10.9$ и $11.1 \mu_B$ для $x=0, 0.1$, соответственно, близки к значению $\mu_{eff}=10.6 \mu_B$ для свободного иона Dy. Отрицательные парамагнитные температуры $\theta=-14.4$ и -16.7 К для $x=0, 0.1$, соответственно, говорят об антиферромагнитном обменном взаимодействии R-Co. Зависимости для двух образцов почти совпадают в

области (90 - 170) К, но при более низких температурах у образца с $x = 0.1$ наблюдается минимум. Этот минимум, сопровождающийся максимумом мнимой составляющей восприимчивости $\chi''_{ac}(T)$, обусловлен, по нашему мнению, магнитным переходом в Со-подсистеме (Рисунок 49, нижняя вставка).

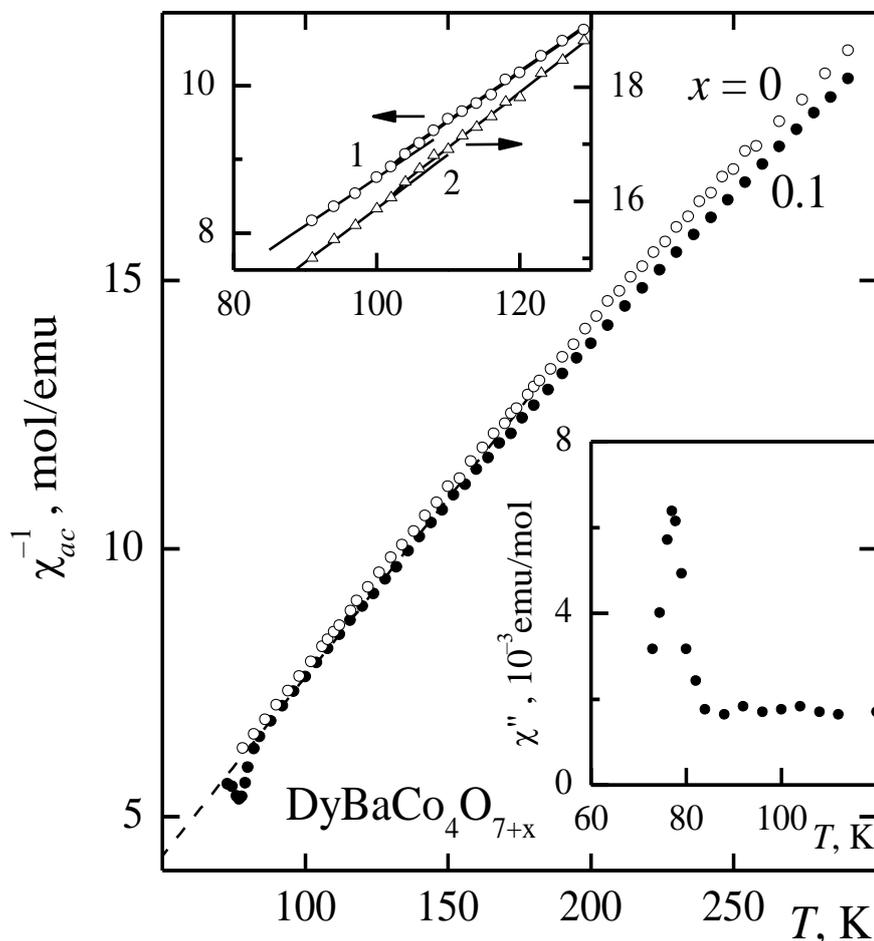


Рисунок 49. Магнитная восприимчивость $\chi_{ac}^{-1}(T)$ образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разными отклонениями от стехиометрии $x = 0.1$ (светлые символы), 0 (темные символы). (нижняя вставка - мнимая часть восприимчивости образца с $x = 0.1$; верхняя вставка - восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ стехиометрических образцов с ионами Dy (кривая 1) и Tm (кривая 2) в области T_N) [26]

Похожая аномалия магнитной восприимчивости при 77 К наблюдалась в работе [68] на образце $\text{Dy}_{1-y}\text{Ca}_y\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с $y = 0$, закаленном от высокой температуры. Однако, закаленные образцы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, согласно нашим данным, являются нестехиометрическими с x близким к 0.1. Магнитные переходы ниже 80 К в нестехиометрических образцах Dy- и Y-кобальтитов с

$x = 0.1$ подобны (Рисунок 22) и ассоциируются с переходом при T_{N2} в стехиометрическом Y-кобальтите.

Для стехиометрического образца $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ на начальной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, определенной из линейного участка кривых намагничивания $M(H)$, не обнаруживается заметной аномалии при $T_{N1} \sim 105$ К (есть только ее признаки). Так как вклад в полную восприимчивость от Со-подсистемы с сильными антиферромагнитными взаимодействиями относительно мал, ее упорядочение не проявляется на фоне сильного парамагнитного вклада РЗ подсистемы. В Tm-кобальтите, для которого относительный вклад от Со-подсистемы больше, эта аномалия проявляется, по-видимому, более отчетливо (Рисунок 49, верхняя вставка, кривая 2) [26].

Анализ магнитного поведения системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ представлен в работе автора [26]. В серии слоистых кобальтов антиферромагнитные взаимодействия в кобальтовой подсистеме являются преобладающими и сравнимыми по величине. При температурах ниже ~ 100 К, однако, вклад в восприимчивость и намагниченность от парамагнитной РЗ подсистемы на порядок превышают вклад от Со-подсистемы с сильными антиферромагнитными взаимодействиями. Отчетливую аномалию на магнитной восприимчивости в области T_{N1} можно ожидать, если упорядочение Со-подсистемы приводит к появлению заметного эффективного поля на РЗ ионе. В Y-кобальтите ниже 80 К наблюдается изменение антиферромагнитной структуры, как считается, за счет магнитной анизотропии в Со-подсистеме. Для кобальтитов с магнитными РЗ-ионами надежные данные о переходе спиновой переориентации ниже 80 К, аналогичной наблюдаемой в Y-кобальтите, в литературе не представлены.

Как было описано в нашей работе [26], исследования намагниченности кобальтитов с различными РЗ ионами в сильных магнитных полях позволяют разделить вклад от двух в общем случае взаимодействующих подсистем. Предполагая высоко спиновые состояния тетраэдрических ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в структуре слоистого кобальтита можно ожидать для ионов Co^{2+} ($d^7=4d_\gamma 3d_\epsilon$;

$S = 3/2$, $L = 0$) и ионов Co^{3+} ($d^6=3d_\gamma 3d_\epsilon$; $S = 2$, $L = 0$) значений момента, соответственно, $\mu_i=3\mu_B/\text{ион}$, и $\mu_i=4\mu_B/\text{ион}$. В сильном поле для YBaCo_4O_7 при параллельном упорядочении спиновых моментов 3 ионов Co^{2+} и 1 иона Co^{3+} намагниченность насыщения составляет $M_S = 13\mu_B/\text{мол}$. Согласно измерениям намагниченность Co-подсистемы в YBaCo_4O_7 в поле 100 кЭ не превышает $0.3\mu_B$ и мало меняется при увеличении температуры от 80 до 160 К (Рисунок 50, вставка). Это указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия в Co-подсистеме.

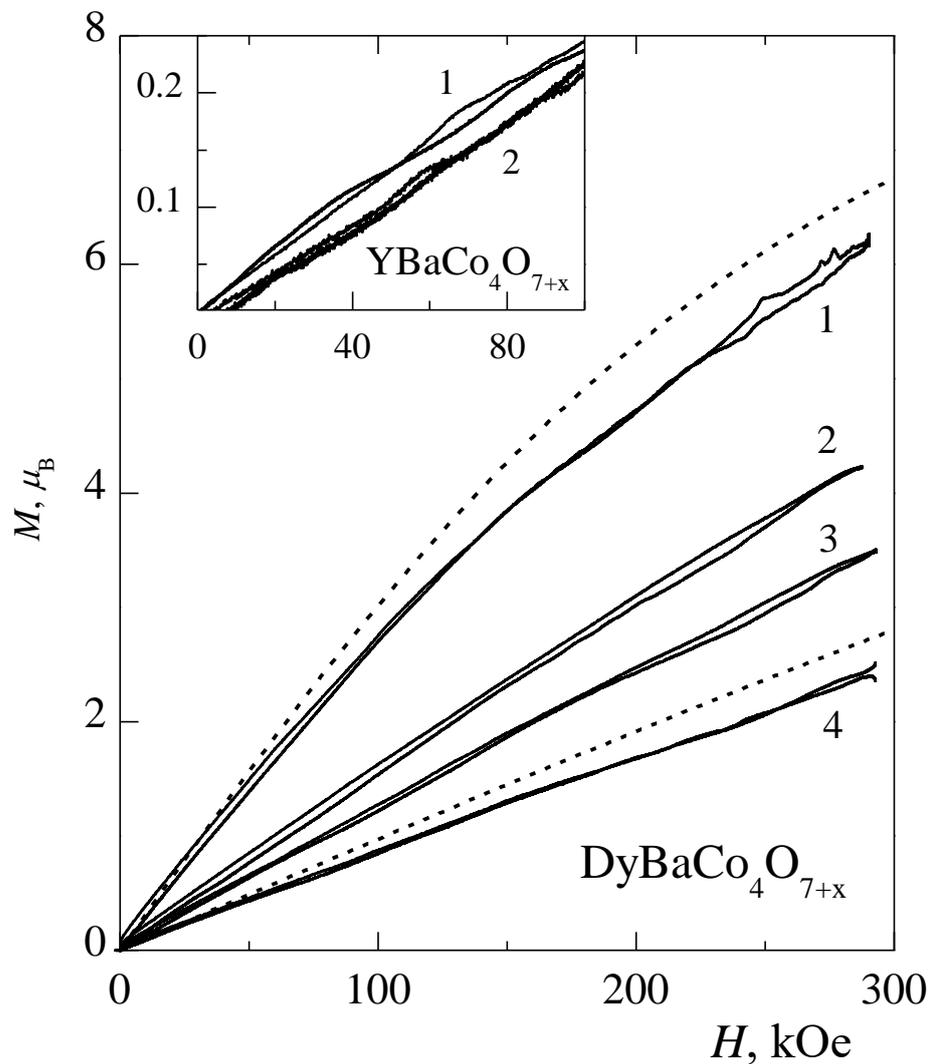


Рисунок 50. Намагниченность закаленного образца $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при различных температурах (сплошные кривые 1 – 80 К, 2 — 110 К, 3 – 160 К, 4 – 260 К; пунктирные кривые – расчет по функции Бриллюэна). (вставка - намагниченность закаленного образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при различных температурах (кривая 1 – 80 К, 2 – 160 К) [26])

Как показано автором, намагниченность образца $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ при добавлении Dy-подсистемы возрастает на порядок и в поле 300 кЭ достигает величины $\sim 6 \mu_B$ (Рисунок 50) [26]. Таким образом, в намагниченность Dy-кобальтита основной вклад дает РЗ подрешетка. Характер зависимости намагниченности $M(T, H)$ образца от внешнего магнитного поля и температуры подтверждает парамагнитное поведение РЗ подсистемы. Зависимости $M(H)$ в области температур (80 - 260) К описываются функцией Бриллюэна (22), в которой используются значения полного механического момента импульса $J = 15/2$ и фактора Ланде $g_J = 4/3$ для свободного иона Dy.

Более низкое экспериментальное значение намагниченности $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ по сравнению с рассчитанным (даже без учета вклада Co-подсистемы) подтверждает отрицательное эффективное поле, создаваемое кобальтовой подсистемой на РЗ ионе (Рисунок 50, пунктирные линии) [26]. Парамагнитная восприимчивость, полученная из начальных линейных участков кривых $M(H)$, следует закону Кюри–Вейсса. Парамагнитная температура $\theta = -14$ К в этом законе также указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между РЗ и Co-подрешетками (Рисунок 49, верхняя вставка, кривая 1).

В главе 6.1.2 были приведены основные результаты публикаций [15, 26], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в аттестации и подготовки образцов к измерениям. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных и магнитных свойств исследуемых соединений, численной обработке данных. Также совместно с научной группой было проведено обсуждение полученных результатов, подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6.1.3. Упругие свойства системы $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Как описано в наших публикациях [15, 26], дополнительную информацию о фазовых переходах и взаимодействиях дают сравнительные

исследования модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ образцов кобальтитов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различной термообработкой. На рисунках приводятся результаты для установившихся кривых $\Delta E(T)/E_0$, нормированных на значение E_0 при $T = 280$ К, после нескольких циклов термоциклирования (Рисунок 51).

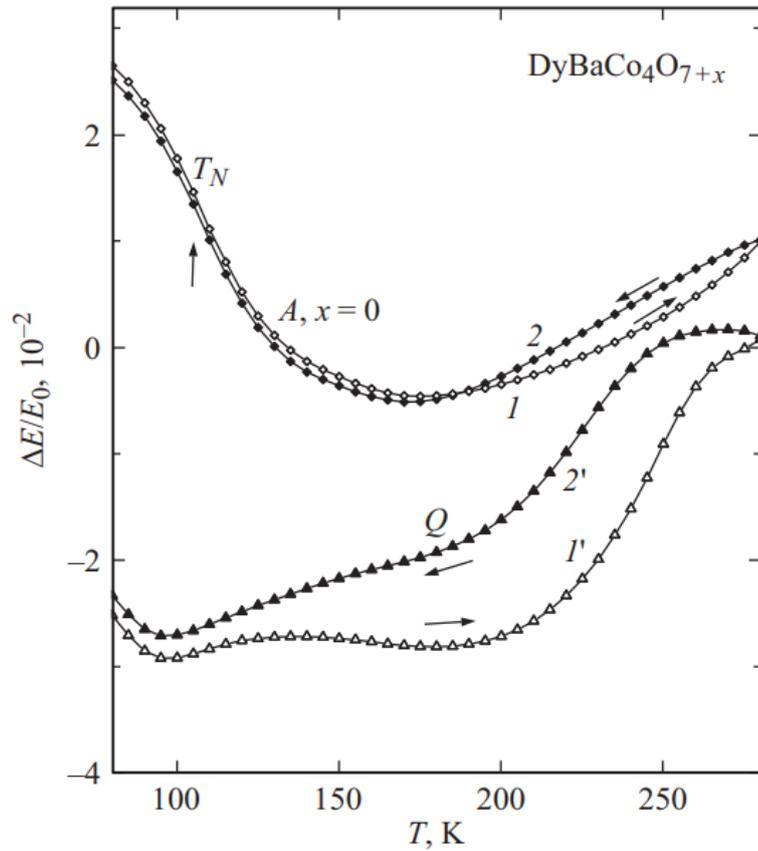


Рисунок 51. Модуль Юнга $\Delta E/E_0$ для отожженного A ($x = 0$) и закаленного Q образцов кобальтитов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы; номера кривых отражают последовательность термоциклирования) [15]

Образцы, отличающиеся термообработкой и величиной искажения структуры, обнаруживают различные зависимости $\Delta E(T)/E_0$ [15]. Как описано в предыдущих главах, после нескольких циклов термоциклирования получают стабильные кривые $\Delta E(T)/E_0$, для которых ширина петли гистерезиса определяется искажением структуры, содержанием кислорода, технологией синтеза образцов и др.

Кривые $\Delta E(T)/E_0$ неискаженного образца Q при охлаждении от комнатной температуры не обнаруживают обычного увеличения жесткости решетки

(дебаевского поведения). Вместо этого наблюдается нетипичное смягчение $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ и гистерезис (ширина петли) $\sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ (Рисунок 51, кривые 1' и 2') [26, 15]. Такое поведение, на наш взгляд, свидетельствует о неравновесном состоянии образца. Структура закаленного образца Q , как было показано, не искажена, при этом локальные искажения неупорядочены по объему образца. При термоциклировании возникает переориентация локальных искажений, сопровождающаяся уменьшением жесткости решетки. Для отожженного образца A структура искажена (локальные искажения упорядочены), поэтому смягчение модуля не превышает $\sim 1 \cdot 10^{-2}$, а гистерезис практически отсутствует (Рисунок 51, кривые 1 и 2).

Сравним закономерности поведения упругих свойств серий кобальтитов с различными РЗ ионами. Как было показано в предыдущих главах, для отожженных искаженных Y- и Er соединений на кривых $\Delta E/E_0(T)$ в области упорядочения Со-подсистемы с $T_N \sim 105$ К наблюдаются отрицательные скачки на фоне монотонного изменения. Аномалия на кривой $\Delta E(T)/E_0$ стехиометрического Dy-кобальтита в области температур $T \sim 105$ К существенно менее выражена и видна только на производной, как описано автором в [26, 15]. Для закаленных образцов Q всех серий кобальтитов скачки быстро размываются и пропадают.

Скачок на кривых $\Delta E/E_0(T)$ отожженных искаженных Y- и Er соединений сопровождается большим максимумом поглощения $(1 - 2) \cdot 10^{-2}$ на зависимости $q^{-1}(T)$ вблизи $T_N \sim 105$ К (Рисунок 52) [15, 26]. При переходе к закаленным образцам Q эти максимумы поглощения уменьшаются по величине и смещаются в область более низких температур, как можно видеть из сравнения кривых для отожженного и закаленного Y-кобальтита (Рисунок 52, вставка). Отсутствие этого максимума на кривых $q^{-1}(T)$ в образцах YBaCoZn₃O₇ с сильным разбавлением Со-подсистемы указывает на его связь с Со-подсистемой [12]. Эту же закономерность изменения максимума поглощения можно отметить при переходе от отожженного к закаленным образцам Dy-

кобальтита. Максимум поглощения для отожженного образца Dy-кобальтита изначально ближе по характеристикам к максимуму закаленных образцов.

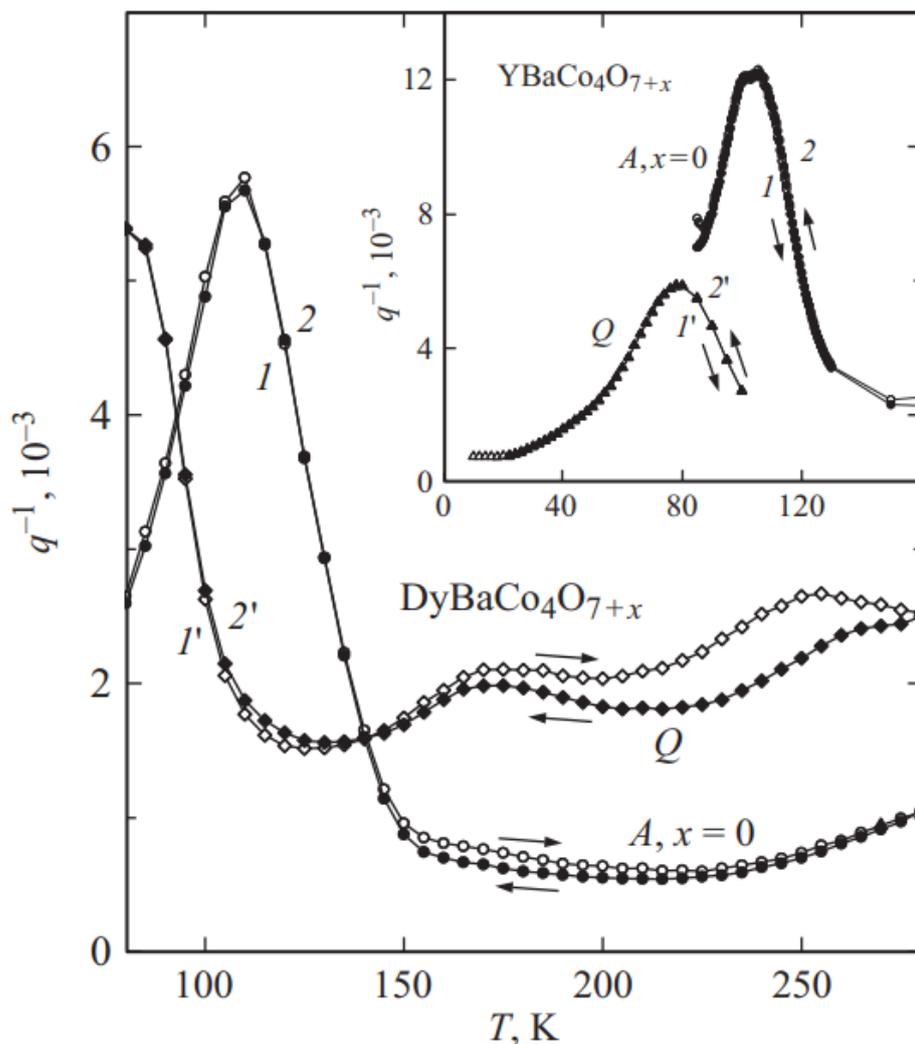


Рисунок 52. Внутреннее трение $q^{-1}(T)$ для отожженного A ($x = 0$ кривые 1, 2) и закаленного Q (кривые 1', 2') образцов $DyBaCo_4O_{7+x}$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы). (вставка - зависимости $q^{-1}(T)$ для отожженного A ($x = 0$, кривые 1, 2) и закаленного Q (кривые 1', 2') образцов $YBaCo_4O_{7+x}$) [26]

Упругие свойства кобальтитов с магнитными РЗ ионами обнаруживают общие закономерности и поведение с родительским соединением $YBaCo_4O_7$ [114]. Схожесть упругих аномалий исследуемых соединений $RBaCo_4O_7$ означает, что основную роль в формировании упругих и магнитоупругих свойств РЗ кобальтитов также играет кобальтовая подсистема [26]. Признаки взаимодействия с РЗ подсистемой проявляются при более низких температурах, как было показано на примере серии Er кобальтитов.

В главе 6.1.3 были приведены основные результаты публикаций [15, 26], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в аттестации и подготовки образцов к измерениям. Им были выполнены эксперименты по изучению структурных и магнитных свойств исследуемых соединений, численной обработке данных. Также совместно с научной группой было проведено обсуждение полученных результатов, подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6.2. Система $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

6.2.1. Структурные свойства системы $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Для определения/уточнения кристаллической структуры образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$ была получена полная дифрактограмма при $T = 80$ К. Обработка рентгенограммы проводилась последовательно по Ле-Бейлу (для определения метрики решетки) и методом Ритвельда (для уточнения распределения катионов в структуре). Полученные параметры решетки, рассчитанные по полной рентгенограмме, сравнивались с параметрами, вычисленными по отдельным рефлексам $\{(400)+(260)\}$ и (004), выбранным для температурных измерений.

Полная рентгенограмма образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$ (Рисунок 53) при температуре $T = 80$ К хорошо описывается в рамках пространственной группы $Pbn2_1$ с небольшим ромбическим искажением $\varepsilon_o = -2.9 \cdot 10^{-3}$. Значения параметров элементарной ячейки и величина искажения ε_o оказались близки к результатам, полученным по отдельным дифракционным пикам: $\{(400)+(260)\}$ и (004) [14]. Вставка (Рисунок 53) демонстрирует в большем масштабе рефлексы, используемые для температурных измерений.

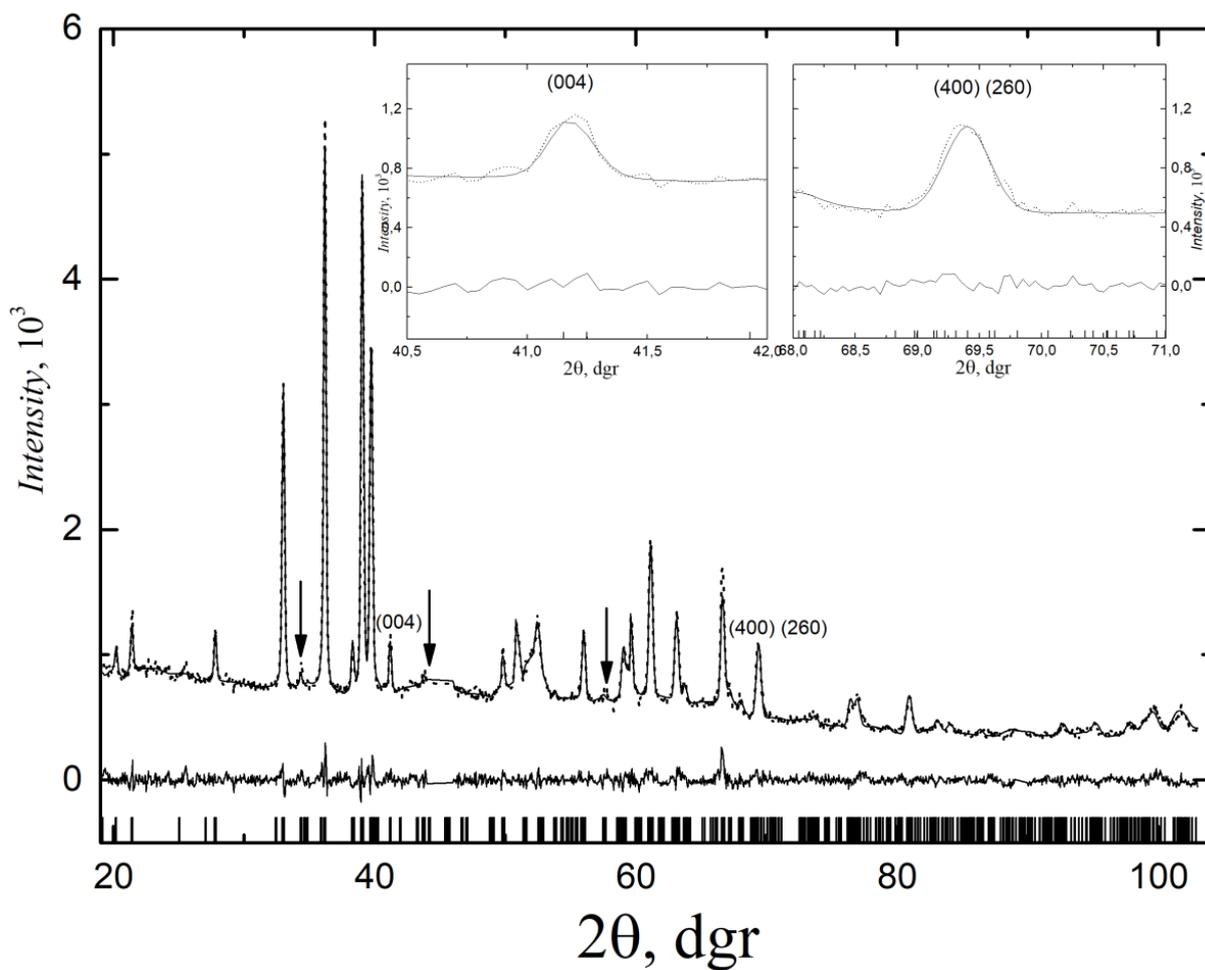


Рисунок 53. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линия) порошковые дифрактограммы и разность между ними (линия внизу) образца $TmBaCo_4O_{7+x_vac}$ на $CoK\alpha$ -излучении при $T = 80$ К. Положения рефлексов, согласно сингонии, обозначены штрихами внизу. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группы. На вставке изображены рефлексы $\{(400)+(260)\}$ и (004). Стрелками указаны положения примесных линий оксида тулия (диапазон $\sim 45^\circ$ 2θ был исключен из-за «свечения» подложки).

Параметры ячейки для отожженного в вакууме и закаленного образцов $TmBaCo_4O_{7+x}$ сравниваются в одном масштабе на изображении ниже (Рисунок 54). Поведение кривых $\Delta a/a$, $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ для Tm-кобальтитов аналогично описанному ранее для Er аналогов (стр. 74 и Рисунок 31).

В исследовании автора [14] было показано, что при искажении структуры в $TmBaCo_4O_{7+x_vac}$ параметр b скачком увеличивается, параметр c скачком уменьшается, а параметр a меняется монотонно при температуре T_S . Скачки параметров приводят к скачкам объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ и ромбического искажения $\Delta \epsilon_o \approx -4.5 \cdot 10^{-3}$. При понижении температуры ниже T_S параметры a и

b немного увеличиваются с одинаковой производной (отрицательное тепловое расширение), параметр c заметно уменьшается. В результате при изменении температуры значение ε_o в искаженной остается почти постоянным, испытывая скачок в области фазового перехода, температура которого лежит в диапазоне $\approx (210 - 225)$ К.

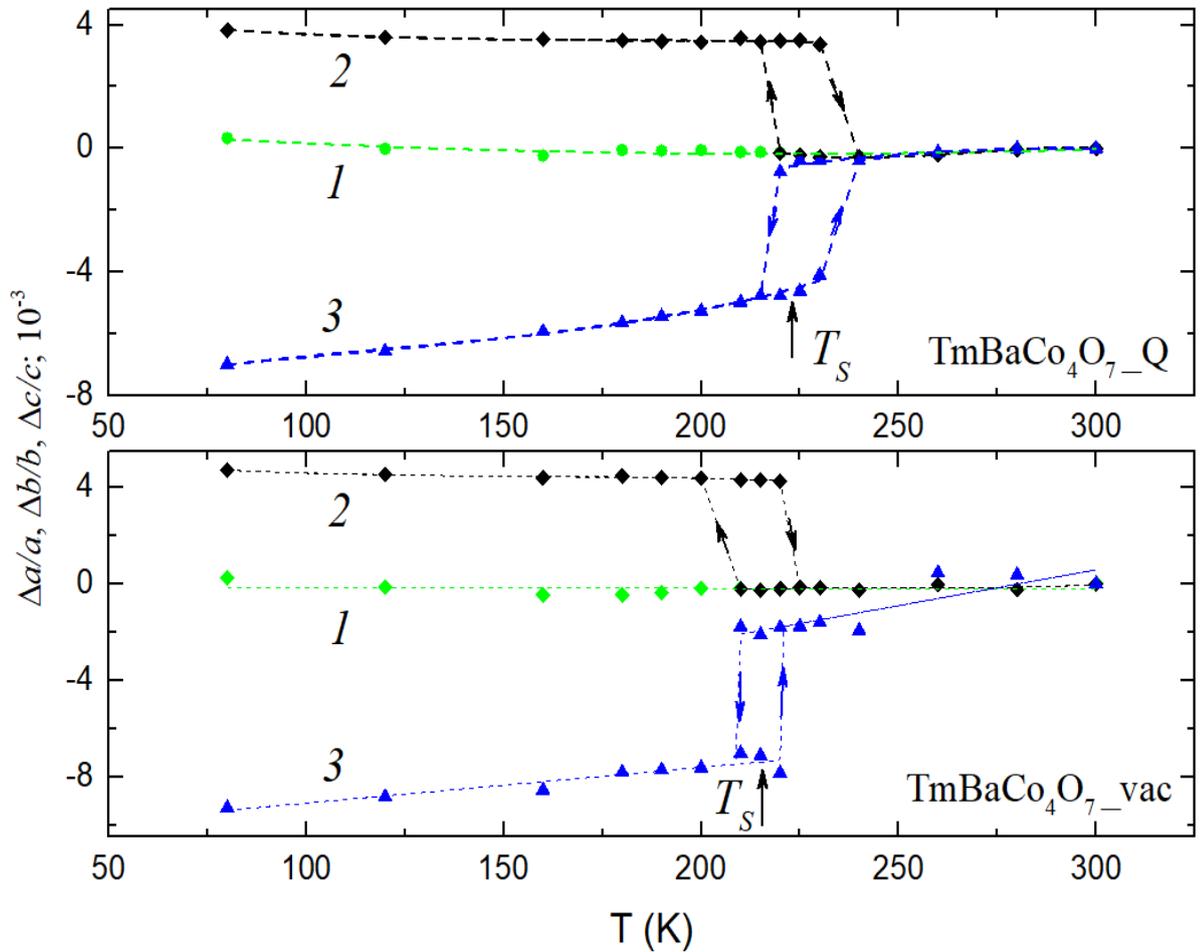


Рисунок 54. Параметры решетки (кривые 1 — $\Delta a/a$, 2 — $\Delta b/b$, 3 — $\Delta c/c$) для двух образцов $TmBaCo_4O_{7+x}$ — закаленного (Q) и отожженного в вакууме (vac). (кривые нормированы на значения параметров при комнатной температуре)

Качественно похожая картина наблюдается и для закаленного кобальтита $TmBaCo_4O_{7+x}$ _Q (Рисунок 54, Рисунок 55). В закаленном образце, по сравнению с отожженным, незначительно уменьшаются абсолютные величины скачков: для параметра $\Delta b/b$ от $\approx 4.5 \cdot 10^{-3}$ до $3.9 \cdot 10^{-3}$ и для параметра $\Delta c/c$ от $\approx -5.5 \cdot 10^{-3}$ до $-4.0 \cdot 10^{-3}$. Это приводит к уменьшению при T_S скачка объема до $-0.5 \cdot 10^{-3}$ и ромбического искажения до $\Delta \varepsilon_o \approx -3.5 \cdot 10^{-3}$. Диапазон двухфазного состояния для закаленного образца составляет $\approx (220 - 240)$ К [14]. Стоит подчеркнуть, что

в отожженных и закаленных образцах $TmBaCo_4O_{7+x}$ параметр c продолжает расти с той же скоростью после фазового перехода до комнатной температуры. Следовательно, изменение объема (объемное тепловое расширение) в этих соединениях обусловлено главным образом увеличением параметра c .

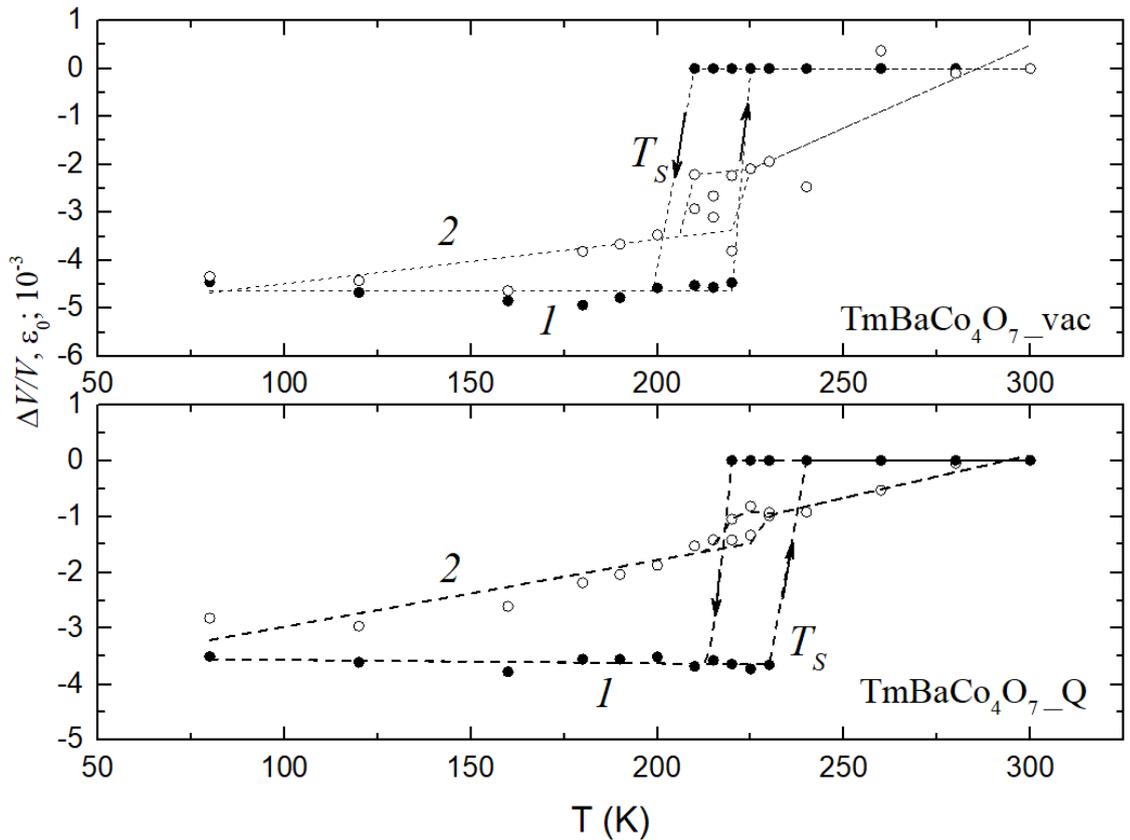


Рисунок 55. Относительные изменения степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривые 1) и объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривые 2) с температурой закаленного Q и отожженного vac образцов $TmBaCo_4O_{7+x}$

Интересно сравнить зависимости параметров ромбического искажения ε_o и изменения объема $\Delta V/V$ (Рисунок 31, Рисунок 32, Рисунок 54, Рисунок 55) для образцов с редкоземельными ионами Er и Tm. Параметры b и c во всех исследованных соединениях испытывают скачки разного знака, при этом параметр b меняется слабо, а параметр c растет с повышением температуры. Отметим также, что для отожженных образцов значения скачков параметров и ромбического искажения ε_o больше, чем для закаленных. Из кривых $\Delta V/V$ видно, что для всех образцов с ростом температуры наблюдается заметное объемное тепловое расширение, обусловленное изменением параметра c .

Однако для образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}\text{-}Q$ изменение параметра c и скачок $\Delta c/c$ меньше, что приводит к изменению знака скачка объема при T_S . Отметим также влияние типа РЗ иона на температуру фазового перехода и область двухфазного состояния. У Er-кобальтита температуры перехода лежат в области (280 - 285) К и (280 - 290) К для образцов vac и Q , соответственно. Для Tm-кобальтита температуры перехода и диапазоны смещаются в сторону более низких температур: (210 - 225) К и (220 - 240) К для образцов vac и Q , соответственно [14, 19]. Таким образом, у закаленных соединений область двухфазного состояния, как правило, шире, чем у отожженных в вакууме.

В главе 6.2.1 были использованы основные результаты публикации [14], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе, аттестации образцов, проведении экспериментов по изучению структурных, магнитных и упругих свойств, обработке данных и обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6.2.2. Упругие свойства системы $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Для Tm-кобальтитов, также как и для кобальтитов с ионами Er (стр. 87), были измерены в работе автора [14] кривые модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для отожженного в вакууме образца A ($\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}\text{-vac}$) и образца с дополнительной термообработкой T ($\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}\text{-dry}$). Смягчение модуля Юнга образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}\text{-vac}$ при понижении температуры указывает на нестабильность кристаллической структуры и заканчивается более или менее выраженным минимумом на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при T_S (Рисунок 56). Температуры перехода, определенные по максимумам на производных модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ (Рисунок 56, вставка), составляют $T_{SU} = 221$ К и $T_{SD} = 220$ К. Отметим, что при охлаждении переход сильно растянут по температуре и происходит в три этапа.

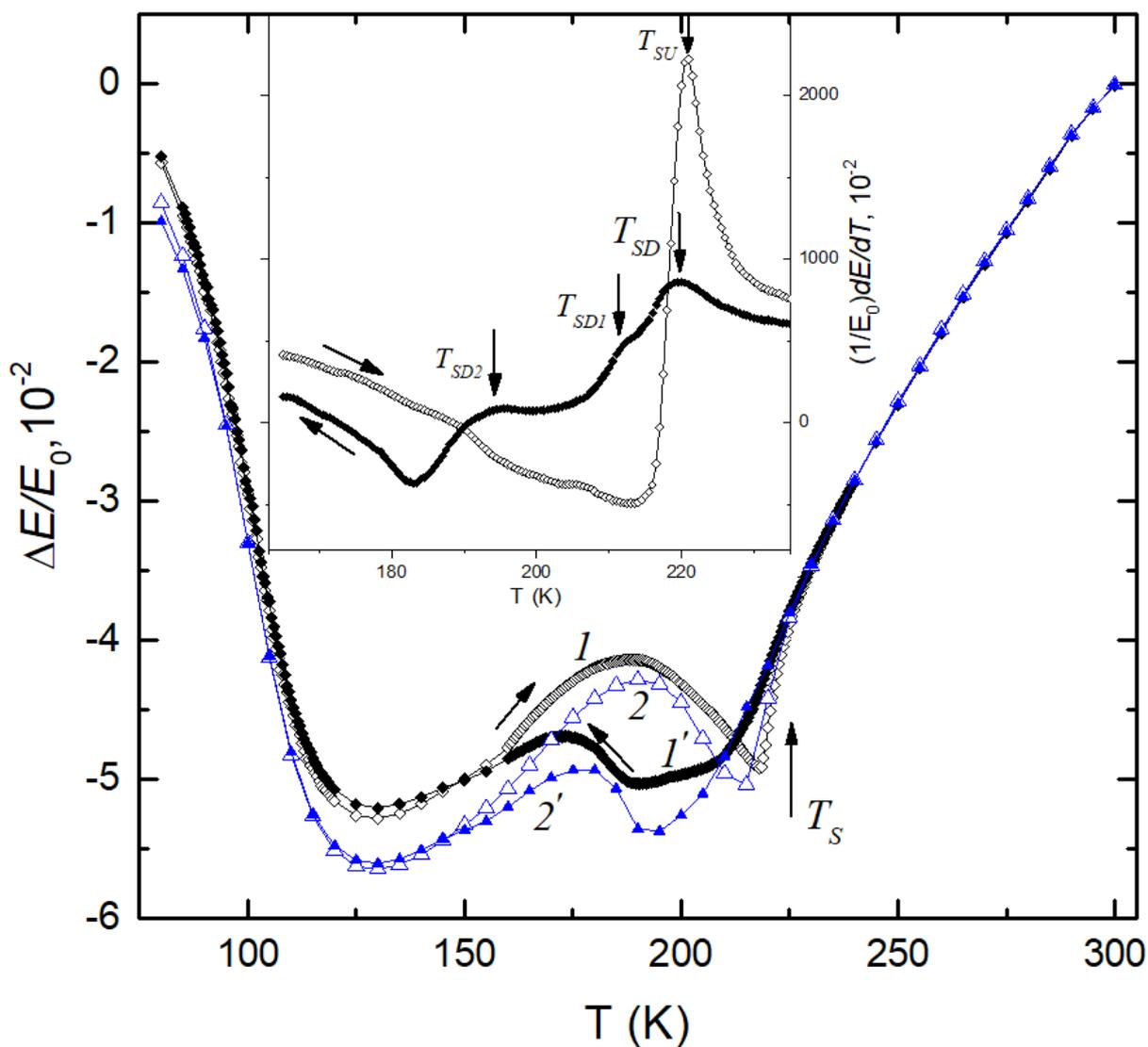


Рисунок 56. Модуль Юнга $\Delta E(T)/E_0$ для отожженного образца А (кривые 1, 1') и с образца дополнительной термообработкой T (кривые 2, 2') $TmBaCo_4O_{7+x}$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы). (вставка - производная модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ в области структурного перехода для отожженного образца)

Определить область гистерезиса для структурного перехода в данном случае довольно затруднительно, так как переход начинается при $T_{SD} \approx 220$ К и заканчивается при $T_{SD2} \approx 195$ К. По внутреннему трению $q^{-1}(T)$ (Рисунок 57, вставка) температуры переходов составляют $T_{SU} = 218.5$ К и $T_{SD} = 213$ К, и область гистерезиса оценивается в ≈ 5.5 К.

Особенностью образца $TmBaCo_4O_{7+x}$ в ас по сравнению с другими кобальтитами является то, что фазовый переход при охлаждении сильно растянут по температуре в интервале (160 - 220) К (широкий плоский минимум на кривой $\Delta E(T)/E_0$), т. е. разная кинетика перехода при нагреве и охлаждении

(Рисунок 56). Для сравнения у эрбиевого кобальтита кривые $\Delta E(T)/E_0$ при нагреве и охлаждении между собой сильно не различаются. При этом на производной модуля $(1/E_0)dE/dT$ в этой области можно выделить дополнительные аномалии при T_{SD1} и T_{SD2} (Рисунок 56, вставка).

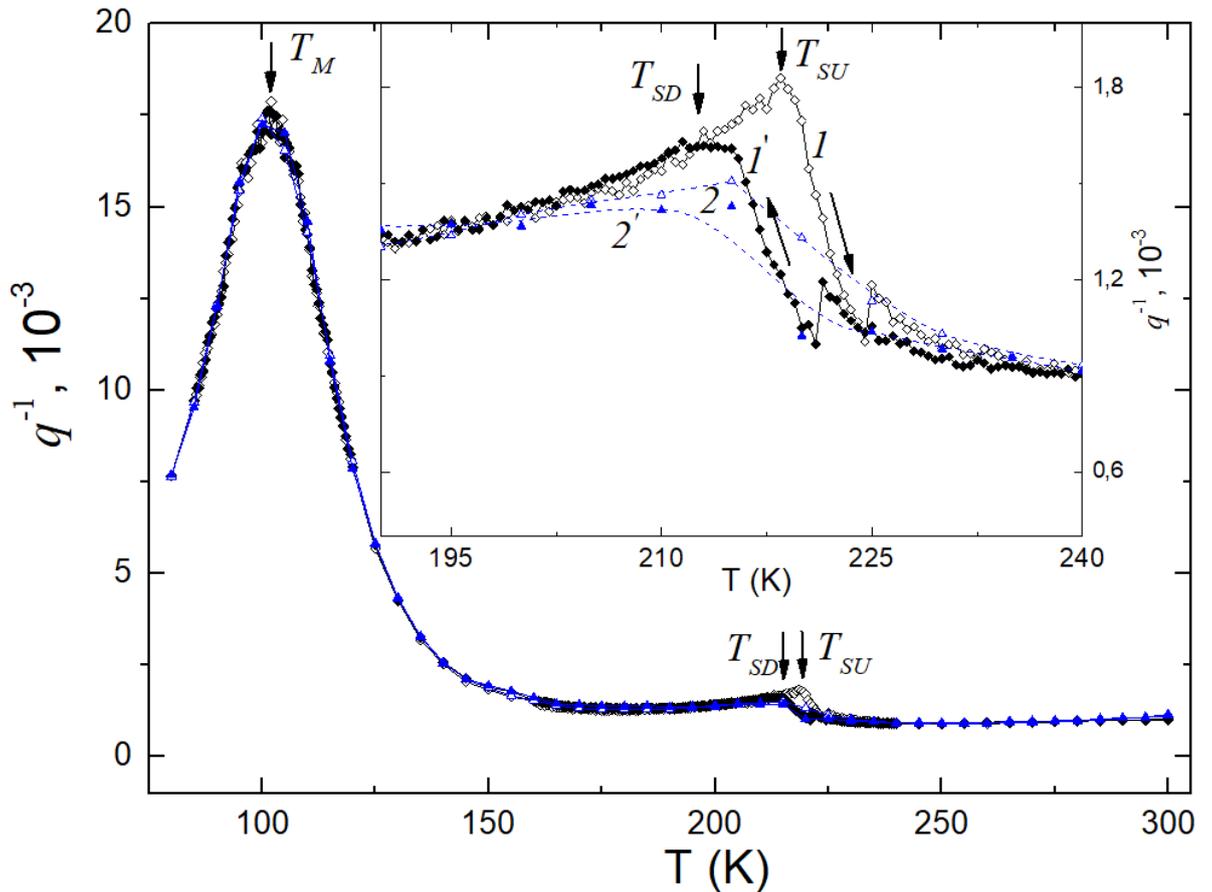


Рисунок 57. Коэффициент внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для отожженного образца А (кривые 1, 1') и образца с дополнительной термообработкой Т (кривые 2, 2') $TmBaCo_4O_{7+x}$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы). (вставка - область структурного фазового перехода)

Ожидалось, что в искаженном образце $TmBaCo_4O_7$, в котором сняты фрустрации, будет происходить магнитный переход в Со-подсистеме. Признаком перехода являются отрицательные скачки на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в области T_N , как это наблюдалось для кобальтитов с ионами Y и Er. В ходе описанного в работе [14] подробного изучения $TmBaCo_4O_7$ не выявлено никаких аномалий на температурной зависимости модуля Юнга в районе $T_N \sim 100$ К, где ожидается магнитный фазовый переход. Отметим только, что для исследуемого образца $TmBaCo_4O_7$ имеется довольно большой

температурный ход $\Delta E(T)/E_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ в интервале 80 – 120 К, на фоне которого трудно зарегистрировать небольшую аномалию $\delta E(T_N)/E_0 < 10^{-2}$. В то же время, на кривой внутреннего трения $q^{-1}(T)$ присутствует сильный максимум $\approx 18 \cdot 10^{-3}$ при $T_{max} = 102$ К, который часто является признаком магнитного перехода в РЗ кобальтитах. Таким образом, несмотря на отсутствие дальнего магнитного порядка в исследуемом образце, можно предполагать наличие развитого ближнего порядка с большой длиной корреляции в Со-подсистеме.

Упругие свойства образца $TmBaCo_4O_{7+x_dry}$ с дополнительной термообработкой претерпевают небольшие изменения, главным образом в области структурного перехода (*Рисунок 56*, синие линии), по сравнению с отожженным образцом [14]. Сохраняются резкий характер фазового перехода при нагреве и более растянутый и многоступенчатый при охлаждении. Подобное поведение модуля Юнга, обусловленное кинетикой структурной трансформации, было ранее зафиксировано нами для мартенситных превращений в сплавах с эффектом памяти формы [115]. Под влиянием дополнительной термообработки λ -аномалия на кривой $q^{-1}(T)$ в образце сильно уменьшается, размывается и смещается вниз по температуре (*Рисунок 57*: синие линии). В области ожидаемого магнитного перехода при $T < 130$ К упругие свойства после дополнительной термообработки практически не меняются.

По данным йодометрического титрования образец $TmBaCo_4O_{7+x_vac}$ имеет дефицит по кислороду ($x \approx -0.04$), в соответствии с литературой [45]. Этот образец наиболее близок к стехиометрическим из всей серии Tm кобальтитов и дополнительная термообработка образца, по-видимому, мало изменяет содержание кислорода.

Рентгеновские исследования структуры и исследование упругих свойств, дающих информацию о структурных и магнитных фазовых переходах в соединениях $TmBaCo_4O_{7+x}$, взаимно дополняют и подтверждают друг друга. Сравнение результатов, полученных разными методами, приведено ниже (*Таблица 3*).

Таблица 3. Температуры T_{SD} - T_{SU} структурного фазового перехода для Er- и Tm-кобальтитов, полученные разными экспериментальными методами

Метод	$T_{SD} - T_{SU}$, К			
	Er		Tm	
	Vac/"A"	Dry/"T"	Vac/"A"	Dry/"T"
Рентгеноструктурные данные	280 - 285	280 - 290	210 - 225	220 - 240
Модуль Юнга	275.5 - 278	~ (275 – 280)	220 - 221	212.5 - 217.5
Внутреннее трение	270 - 277	~ (275 – 280)	213 - 218.5	210 - 215

Из таблицы видно, что данные, полученные при рентгенографических исследованиях и исследованиях упругих свойств образцов, хорошо согласуются. В интервал температур, которому соответствует по рентгену двухфазное состояние образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$ и $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x_vac}$, входят температуры T_{SD} , T_{SU} , полученные из исследования упругих свойств. Для $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x_dry}$ интервал температур, полученный из рентгеновских данных, сдвинут в сторону высоких температур на ≈ 10 К.

В главе 6.2.2 были использованы основные результаты публикации [14], где соискатель является одним из соавторов работ. Личный вклад автора состоит в синтезе, аттестации образцов, проведении экспериментов по изучению структурных, магнитных и упругих свойств, обработке данных и обсуждении полученных результатов. Также совместно с научной группой была подготовлена интерпретация результатов и написана публикация в рецензируемом журнале. Соискатель утверждает об отсутствии конфликта интересов с соавторами.

6.3. Системы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

6.3.1. Структурные свойства систем $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

Структурные исследования образцов $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ позволяют получить завершённую картину изменения параметров структурного и

магнитного переходов по ряду РЗ кобальтитов. В литературе исследования проводились в основном на образцах, синтезированных из стехиометрической шихты по стандартной технологии с несколькими высокотемпературными отжигами. Согласно нашим исследованиям [14], образцы $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$, синтезированные из стехиометрической шихты, имеют гексагональную структуру, однако содержат небольшое количество $\sim 4\%$ соответствующих оксидов Yb_2O_3 или Lu_2O_3 . Параметр χ^2 при описании рентгенограммы для таких образцов имеет завышенное значение даже при исключении области примесных линий от держателя образца и примесной фазы. Для $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ получено, например, значение $\chi^2 = 2.7$. Наиболее сильные пики примесной фазы от РЗ оксидов на рентгенограмме расположены на углах $2\theta \approx 34^\circ, 58^\circ$ и 69° . Для сравнения ранее была приведена рентгенограмма тулиевого кобальтита, полученного из стехиометрической шихты (Рисунок 53).

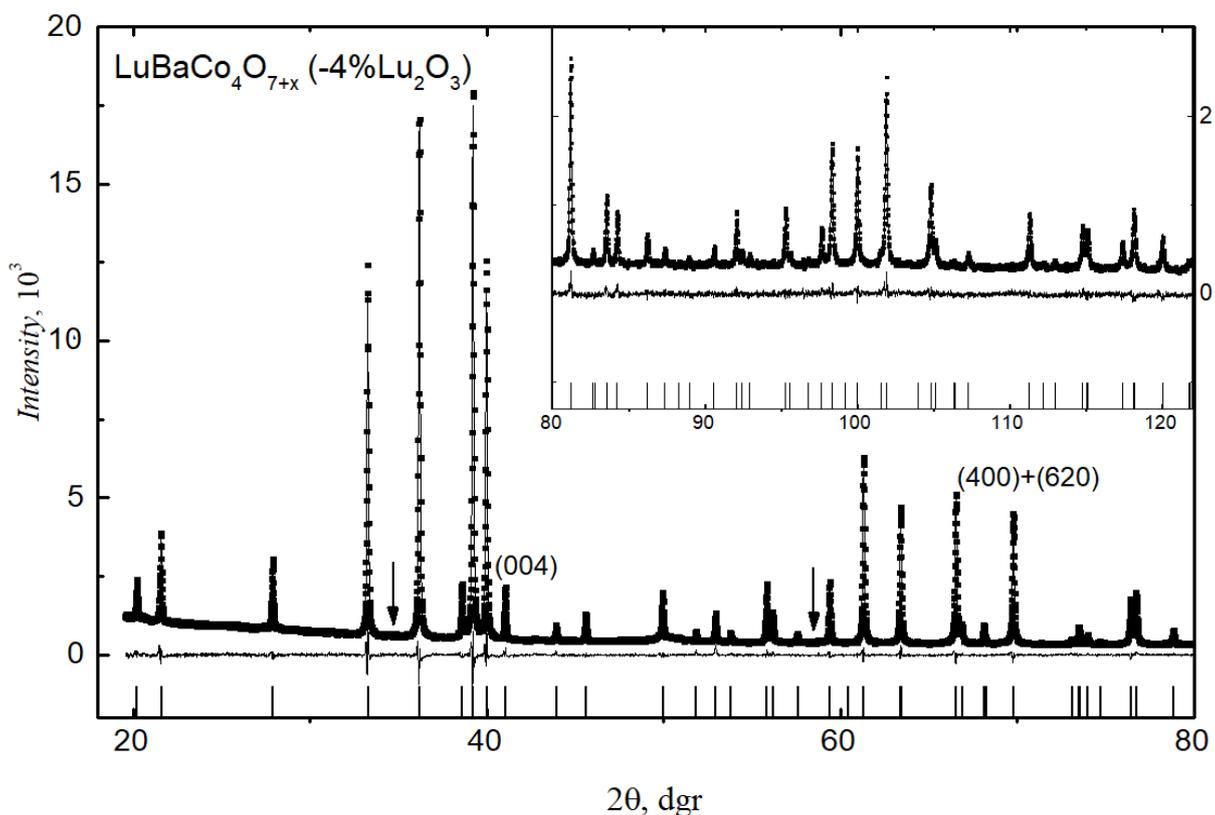


Рисунок 58. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) порошковые дифрактограммы и разность между ними (линии внизу) для закаленного образца $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$, полученные на $\text{CoK}\alpha_1$ излучении. Положения рефлексов, согласно сингонии, обозначены черточками внизу (вставка - высокоугловая часть рентгенограммы)

Для уменьшения влияния примесной фазы РЗ оксида была дополнительно синтезирована серия кобальтитов Lu114 и Yb114 с дефицитом 4% РЗ оксида в шихте. Рентгенограммы данной серии показали сохранение гексагональной структуры, отсутствие примесных линий и значительное улучшение качества описания до $\chi^2 = 1.6$ (Рисунок 58; стрелками отмечены наиболее сильные линии оксида Lu_2O_3).

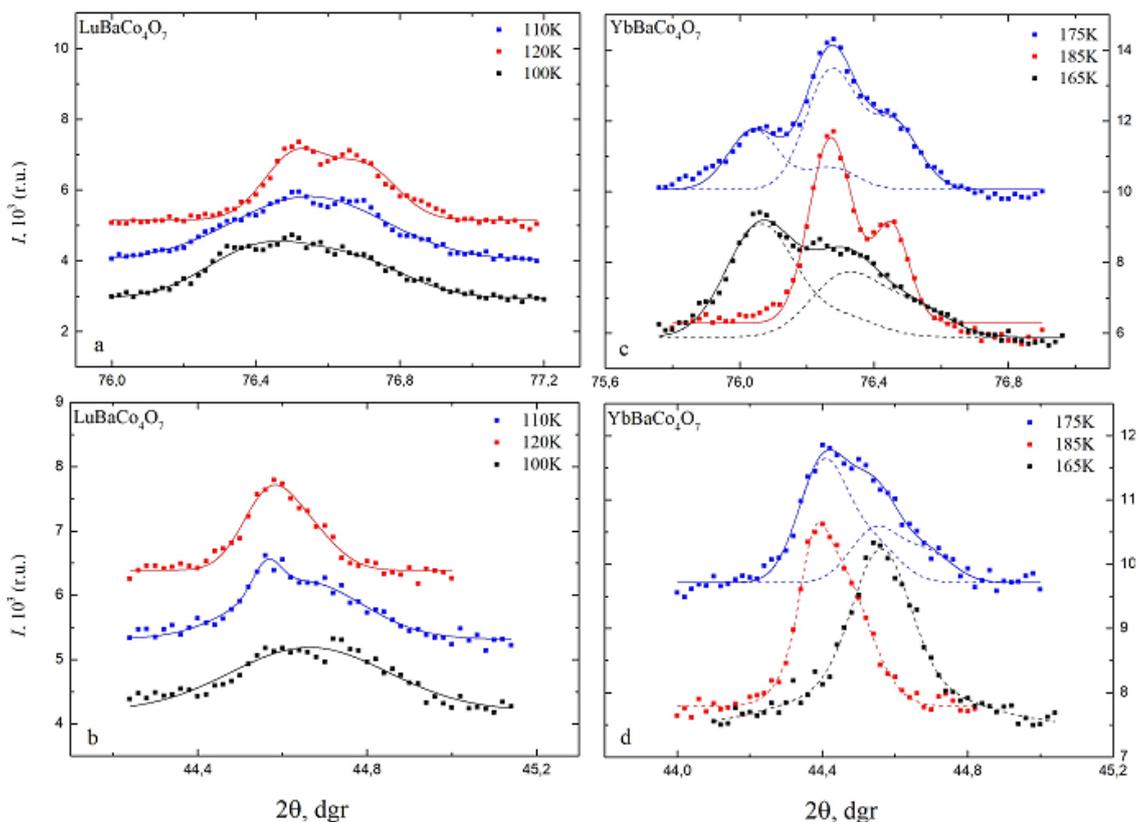


Рисунок 59. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) дифракционные пики (004) (внизу) и $\{(400) + (260)\}$ (вверху) на $\text{Co K}\alpha_1, \alpha_2$ излучении соединений $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в гексагональной ($T = 120$ К для Lu114; $T = 185$ К для Yb114), орторомбической ($T = 100$ К для Lu114; $T = 165$ К для Yb114; пунктирные кривые – компоненты расщепленного при искажении пика) фазах и двухфазном состоянии ($T = 110$ К для Lu114; $T = 175$ К для Yb114; пунктирные кривые - вклады от двух фаз)

При понижении температуры образцы Yb114 и Lu114 испытывают искажение структуры, характерное для серии кобальтитов (Er, Tm). Рентгенограммы при $T = 80$ К описываются в рамках пространственной $Pbn2_1$ группы с небольшим ромбическим искажением ϵ_0 , сравнимым с наблюдаемым в Er- и Tm-кобальтитах [14]. Согласно измерениям упругих и магнитных

свойств в интервале температур от 80 К до T_S , никаких фазовых переходов не наблюдается, т. е. структура остается ромбической. Для измерения зависимостей параметров $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ ромбической ячейки исследовались положения и профили трех выбранных рефлексов при различных температурах. Расщепление сильного пика $\{(400)+(260)\}$ с углом $2\theta_{1,2} \approx 76^\circ$ на излучении FeK_α ($2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ на излучении CoK_α) при искажении определяет параметры a и b и величину искажения ε_o (Рисунок 59а). Положение одиночного рефлекса (004) с углом $2\theta_3 \approx 44^\circ$ на излучении FeK_α ($2\theta_3 \approx 41^\circ$ на излучении CoK_α) определяет параметр c (Рисунок 59б). Обработка экспериментальных данных не отличается от детально описанной для других кобальтитов. Исключение составляет $LuBaCo_4O_7$ в интервале температур (80 – 120) К, где рефлексы очень широкие (и где имеется сильный максимум поглощения, см. далее), и это затрудняет их разложение на составляющие.

Для образцов $YbBaCo_4O_7$ и $LuBaCo_4O_7$ структура меняется скачком при температуре фазового перехода T_S . При этом возникают расщепление на величину $\Delta(2\theta) \approx 0.2^\circ$ рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 76^\circ$ и смещение на угол $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2^\circ$ одиночного рефлекса с углом $2\theta_3 \approx 44^\circ$ [14]. Параметры рефлексов мало меняются далее при понижении температуры до 80 К (Рисунок 59с,д). Отметим значительное уширение и уменьшение интенсивности пиков Lu-кобальтита ниже ~ 120 К по сравнению с другими РЗ кобальтитами, что может быть следствием большой неоднородности/поглощения в образце при этих температурах (или релаксаций с большими характерными временами, на которые указывали авторы [19]).

Температурные зависимости параметров структуры Yb- и Lu кобальтитов приведены ниже (Рисунок 60). Относительные изменения всех параметров решетки $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$ (кривые 1 – 3, вверху), объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ и величины ромбического искажения $\varepsilon_o = \Delta a/a - \Delta b/b$ (кривые 4 – 5, внизу) для двух кобальтитов приведены в одном масштабе.

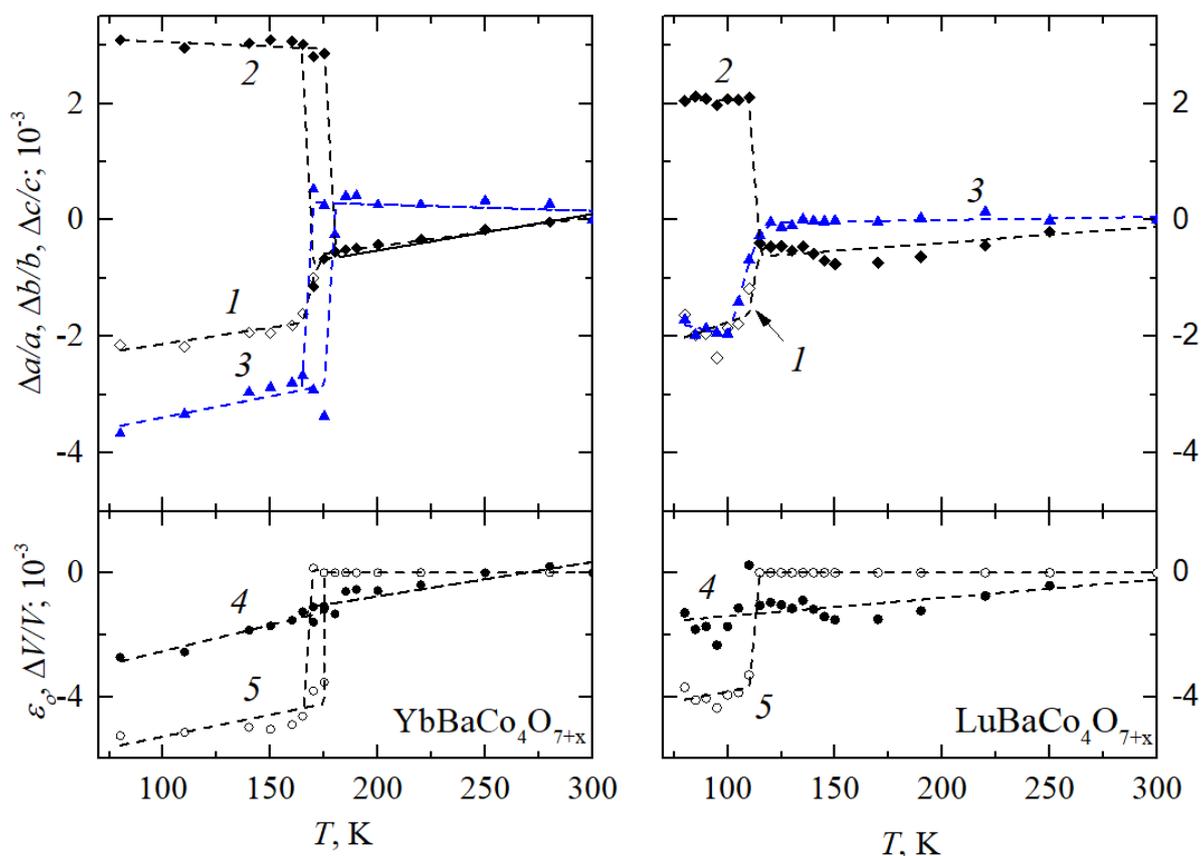


Рисунок 60. Параметры решетки (кривая 1 – $\Delta a/a$, 2 – $\Delta b/b$, 3 – $\Delta c/c$), объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривая 4) и степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривая 5) закаленных образцов $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$. Все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300$ K

Для закаленного $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ параметры b и c при T_S испытывают скачки разного знака $\Delta b/b \approx 3.0 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -3.5 \cdot 10^{-3}$. Отметим, что параметр a также испытывает скачок $\Delta a/a \approx -1.5 \cdot 10^{-3}$ при T_S , тогда как для других кобальтитов этот параметр скачка не обнаруживал. Для сравнения скачки параметров ячейки соседнего кобальтита $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ составляют $\Delta b/b \approx 3.5 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$, соответственно [14]. Таким образом, в Yb-кобальтите оба скачка уменьшаются, но при этом появляется скачок параметра a . За счет скачков параметров $\Delta a/a$ и $\Delta b/b$ и ромбическая деформация в $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ достигает наибольшей величины $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b) \approx -4.5 \cdot 10^{-3}$ для всей РЗ серии и немного увеличивается ниже T_S (кривая 5). Изменение объема при этом остается, как и для других кобальтитов небольшим, $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c) \approx -0.5 \cdot 10^{-3}$. В искаженной фазе при $T < T_S$ все параметры

при нагреве изменяются одинаковым образом, тогда как выше T_S тепловое расширение вдоль осей a и c ячейки обнаруживает заметную анизотропию. Температура фазового перехода T_S для $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ лежит в диапазоне $\approx 170 - 180$ К. В области структурного перехода обнаруживается двухфазное состояние, что наблюдалось и для других изученных кобальтитов [14, 19, 73]. Для $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ температура $T_S \sim 120$ К определяется недостаточно надежно, а параметры решетки обнаруживают аналогичные закономерности поведения. Отметим только уменьшение скачков параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ и отсутствие двухфазного состояния в области перехода.

6.3.2. Упругие свойства систем $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

Температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для соединений $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, которые приводятся далее, позволяют выявить влияние состава образца и условий термообработки на особенности перехода [12, 14, 106]. Для количественного сравнения аномалий при переходе для разных соединений из семейства кобальтитов используются относительные нормированные изменения $\Delta E(T)/E_0$ модуля Юнга, где $\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T=300 \text{ K})$ (Рисунок 61) [71, 73]. Предвестником структурного перехода в образце $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ является смягчение модуля Юнга при понижении температуры, указывающее на нестабильность кристаллической структуры, и заканчивающееся минимумом на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при $T_S \sim 175$ К. Температура структурного перехода, определенная по экстремумам производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$, составляет $T_{SU} \approx 182.5$ К и $T_{SD} \approx 168.5$ К при нагреве и охлаждении, соответственно.

Для $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$, в отличие от $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$, полное уменьшение модуля от 300 К до точки перехода достигает величины $24 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 4 раза больше и структурный переход происходит без гистерезиса на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Однако виден резкий рост модуля и значительный гистерезис в области ожидаемого упорядочения в Со-подсистеме. Эта особенность коррелирует с сильным максимумом внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (поглощения; см. далее) [14].

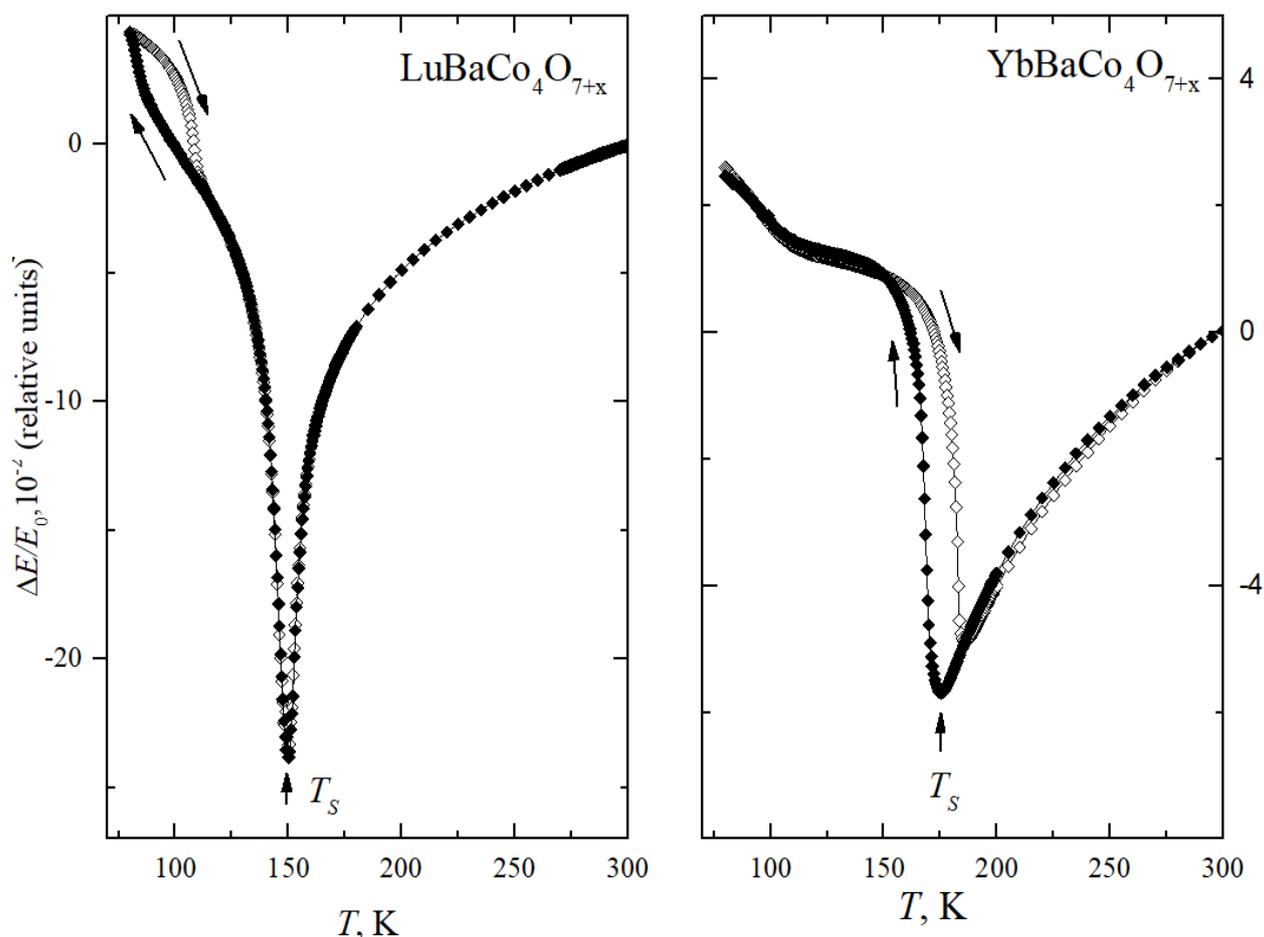


Рисунок 61. Модуль Юнга $\Delta E(T)/E_0$ для закаленных образцов $YbBaCo_4O_{7+x}$ (справа) и $LuBaCo_4O_{7+x}$ (слева) при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы)

На зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (Рисунок 62) исследуемых образцов наблюдаются максимумы в области структурного перехода T_S и при температуре $T \sim 100$ К. Величины этих максимумов, как было обнаружено ранее, могут существенно меняться в зависимости от технологии приготовления образцов и дополнительной термообработки. Как правило, для отожженного стехиометрического образца максимумы при температуре T_S структурного перехода более резкие и имеют вид λ -аномалии (могут вырождаться в ступеньки), а релаксационный максимум при $T \sim 100$ К заметно больше [13, 14]. Именно такая ситуация имеет место в стехиометрических отожженных образцах $ErBaCo_4O_7$ и $TmBaCo_4O_7$. Для исследуемого образца $LuBaCo_4O_7$ на кривой $q^{-1}(T)$ в области перехода T_S наблюдается характерная λ -аномалия без гистерезиса, тогда как для $YbBaCo_4O_7$ размытый максимум имеет почти на два порядка меньшую величину, двойную структуру и значительный

гистерезис. Релаксационные максимумы при $T \sim 100$ К для $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ имеют типичные для РЗ кобальтитов вид и величину (несколько меньшую), тогда как для $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ обнаруживает сложную структуру и значительный гистерезис. Таким образом, из всей серии РЗ кобальтитов только упругие свойства $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ демонстрируют качественно иное поведение и свидетельствуют о структурном фазовом переходе второго рода.

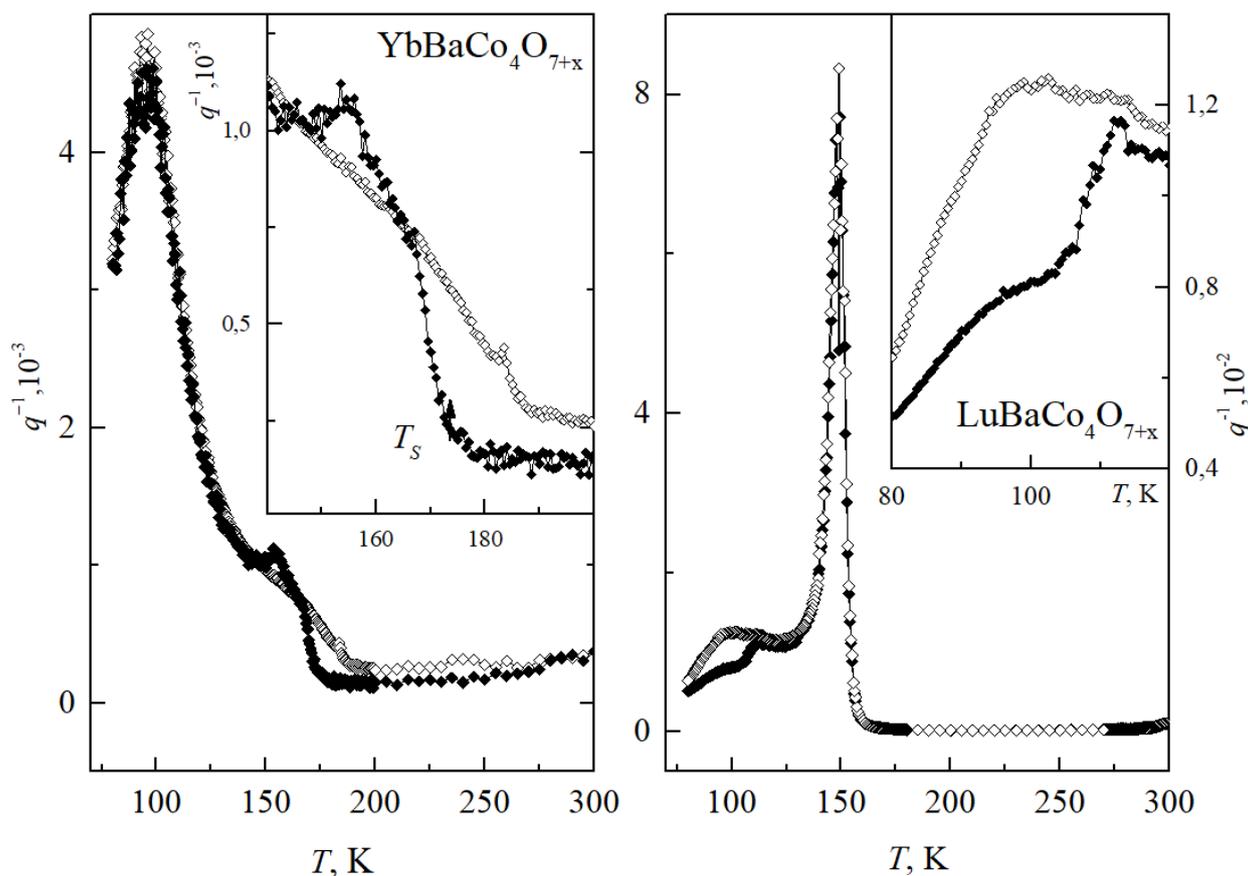


Рисунок 62. Внутреннее трение $q^{-1}(T)$ закаленных образцов $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы). (вставка - область структурного перехода и дополнительного гистерезиса в большем масштабе)

Полученные данные позволяют проанализировать зависимость температуры T_S структурного перехода от параметров кристаллической решетки для двух серий РЗ кобальтитов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Y, Er, Tm, Yb, Lu}$) и $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$. Для кобальтитов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ температура T_S линейно падает при уменьшении радиуса РЗ иона (Рисунок 63, слева), что наблюдалось также ранее в работе [46]. При этом скорость изменения параметров a и c разная, в результате чего отношение c/a также уменьшается при движении к Lu-иону.

Это свидетельствует об увеличении стабильности гексагональной фазы (расширении температурного диапазона существования фазы) для более мелких РЗ ионов. Для серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ параметры a и c и, соответственно, объем уменьшаются при диамагнитном замещении Zn, что приводит, наоборот, к увеличению температуры T_S (Рисунок 63, справа). Для корректного сравнения зависимости температуры T_S от параметров структуры мы приводим данные для образцов, синтезированных из стехиометрической шихты и с одинаковой термообработкой, т. е. с одинаковым отклонением x от стехиометрии. Для систем кобальтитов с ионами Y и Dy было обнаружено, что при небольшом отклонении от стехиометрии $x < 0.2$ параметр a уменьшается, а параметр c увеличивается, так что объем изменяется незначительно. Для системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ зависимость $T_S(V^{1/3})$ практически линейна, а отклонение от этой прямой для чистого состава с $y = 0$ связано с тем, что его структура уже искажена при комнатной температуре.

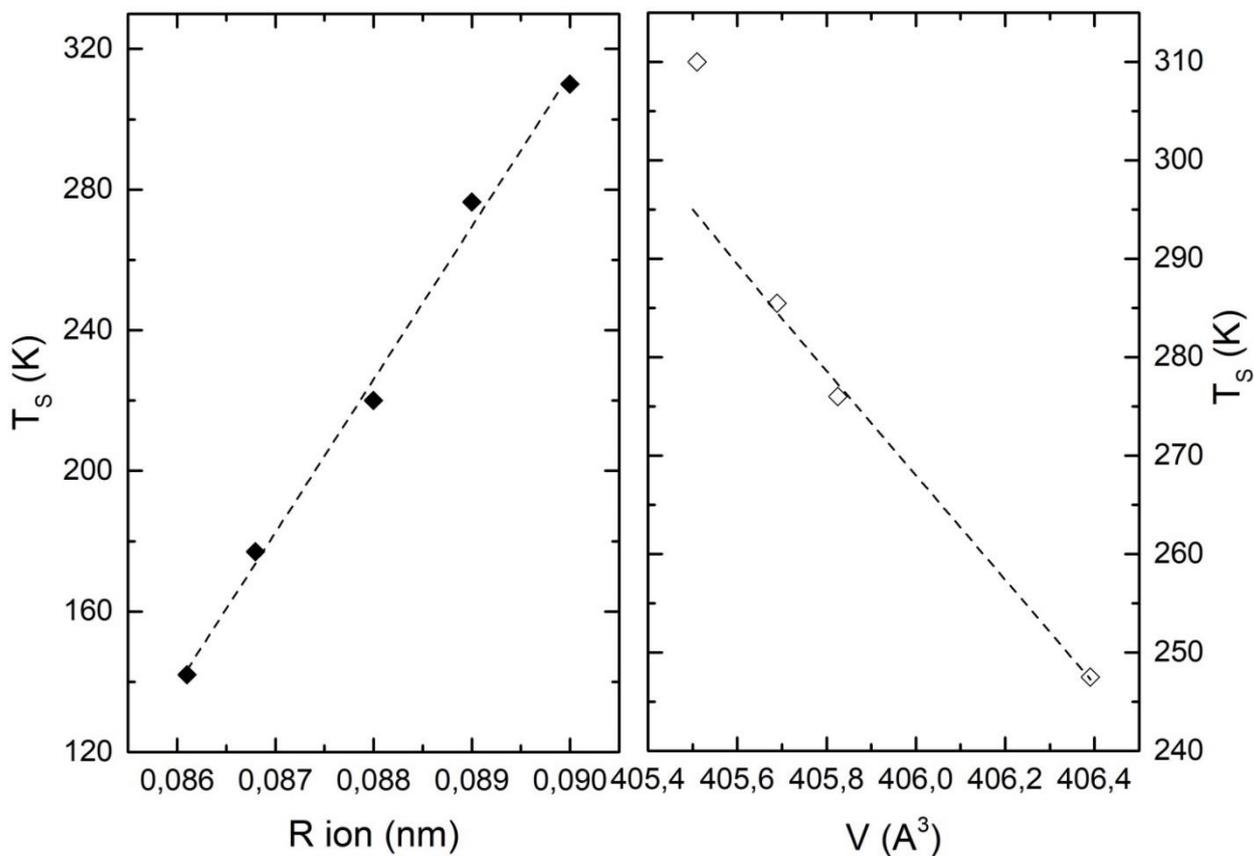


Рисунок 63. (слева) Зависимость температуры структурного фазового перехода от радиуса РЗ иона для серии РЗ кобальтитов из стехиометрической шихты. (справа) Зависимость температуры структурного фазового перехода от объема кристаллической ячейки для серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) с замещением Zn в кобальтовой подсистеме

Ожидалось, что искаженные образцы $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$, в которых сняты фрустрации, также будут обнаруживать четкие аномалии упругих свойств в области T_N , аналогично стехиометрическим образцам YBaCo_4O_7 и $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$. Проведенные исследования этих образцов не выявили отрицательного скачка на кривых $\Delta E(T)/E_0$ в районе $T_N \sim 100$ К. Однако для этих образцов в области предполагаемого перехода наблюдается большой температурный ход $\sim (2 - 8) \cdot 10^{-2}$ на кривых $\Delta E(T)/E_0$, на фоне которого трудно зарегистрировать небольшую аномалию $\delta E(T_N)/E_0 < 10^{-2}$. Таким образом, в кобальтитах с ионами Yb и Lu нет признаков магнитного перехода в Со-подсистеме и можно предполагать только наличие развитого ближнего порядка.

Поведение стехиометрических кобальтитов RBaCo_4O_7 с ионами из начала (Y, Ho, Er) и из конца (Tm, Yb, Lu) второй половины РЗ ряда обнаруживает качественное отличие. Согласно рентгеновским исследованиям, во всех исследованных кобальтитах имеет место искажение структуры, сопровождающееся скачками объема $\Delta V/V$, степени гексагональности ε^α и ромбической деформации ε_0 при T_S . Для кобальтитов с ионами Y, Ho, Er схожесть упругих аномалий позволяет предположить, что поведение кобальтовой подсистемы одинаково и в ней возникает магнитное упорядочение [19, 106]. Наоборот, в кобальтитах с ионами Tm, Yb и Lu нет признаков магнитного перехода в Со-подсистеме и можно предполагать только наличие развитого ближнего порядка. Таким образом, магнитное поведение фрустрированной Со-подсистемы и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ зависят не только от искажения структуры, определяемого избытком кислорода, но и от величины и знака магнитной анизотропии, вносимой РЗ подсистемой.

Выводы

В рамках данной работы были проведены комплексные исследования структурных, упругих и магнитных свойств для серий $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($R = \text{Dy, Tm, Yb, Lu}$). Установлено влияние на структурные и магнитные фазовые переходы и основное магнитное состояние существенных факторов, таких как отклонение от стехиометрии, искажение структуры, вносимая РЗ ионом магнитная анизотропия, беспорядок различной природы.

1. Определены условия синтеза и дополнительной термообработки (состав шихты, температура и время отжига, процесс наислораживания и др.), существенно влияющие на получение однородных и однофазных образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с контролируемым отклонением x от стехиометрии.

2. Установлено, что образцы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Dy, Y}$), с различным профицитом по кислороду x , характеризуются незначительным ромбическим искажением $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$ ($x < 0.1$), остаются по-прежнему гексагональными вплоть до температур жидкого гелия ($x > 0.1$) или становятся двухфазными с похожими значениями x ($x > 0.2$, закаленный образец), что обуславливает различное магнитное поведение фрустрированной Co системы.

3. Обнаружено, что в стехиометрических образцах YBaCo_4O_7 два магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 105$ К и $T_{N2} = 70$ К отчетливо проявляются на упругих/магнитоупругих свойствах, а также на термоостаточной намагниченности TMR (наведенном магнитном моменте $M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$). Поведение магнитной восприимчивости системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ существенно отличается от того, которое наблюдается в случае фазовых переходов с упорядоченным магнитным состоянием и в спиновых стёклах при режимах ZFC и FC.

4. Найдено, что при отклонении от стехиометрии $x \sim 0.1, 0.2$ в системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ переход при $T_{N1} = 105$ К быстро размывается, тогда как переход при $T_{N2} = 70$ К становится более выраженным и обнаруживает ферромагнитную

компоненту и остаточный момент $\sim 10^{-3}$ и 10^{-2} μ_B , соответственно.

5. В стехиометрическом кобальтите $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ характер и величина искажения структуры сохраняются, поведение Co-подсистемы остается подобным Y-аналогу и дальний магнитный порядок дополнительно не подавляется. При этом поведение R3 подсистемы определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от упорядоченной Co-подсистемы.

6. Разбавление фрустрированной кобальтовой подсистемы в ряде слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ не оказывает влияния на величину ромбического искажения $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$, но уменьшает температуры структурного T_S и магнитного T_{N1} переходов. Вследствие дополнительного беспорядка в фрустрированной системе фазовые переходы менее выражены для закаленных образцов, но отчетливо проявляются на образцах после отжига.

7. В стехиометрических кобальтитах RBaCo_4O_7 ($R = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) характер и величина искажения структуры меняются, дальний магнитный порядок дополнительно подавляется магнитными R3 ионами и на термодинамических характеристиках видны только следы от магнитного перехода при $T_{N1} \sim 105$ К. Магнитный вклад от R3 подсистемы определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от Co-подсистемы с ближним магнитным порядком.

Благодарности

Автор диссертационной работы выражает большую благодарность моим наставникам: профессору Зое Александровне Казей и старшему научному сотруднику Вячеславу Владимировичу Снегиреву за неоценимую помощь в подготовке данной работы, в постановке цели и задач исследования. Автор работы глубоко признателен Вам за помощь в проведении эксперимента, обработке измерений и осмыслении полученных результатов на всем пути бакалавра, магистра и аспиранта.

Автор работы благодарит за оказанное доверие и понимание, ценит Ваши профессиональные и личные качества.

Также автор работы хочет поблагодарить весь коллектив кафедры общей физики и физики конденсированного состояния, соавторов, коллег и всех, кто поддерживал на протяжении многих лет в университете.

Спасибо!

Приложение

Синтез и подготовка образцов

В данном разделе приводится подробная информация о синтезе и подготовке образцов к исследованиям: а) упругих свойств в автоматизированной установке по измерению модуля Юнга E и коэффициента внутреннего трения q^{-1} методом составного резонатора; б) кристаллической структуры (метрики) методом порошковой дифракции.

Перед синтезом образцов у всех реагентов были измерены потери при прокаливании. Потери при отжиге Δm (соотношение масс после и до отжига) реагентов, участвовавших в нашем синтезе приведены ниже (Таблица 4):

Таблица 4. Изменение масс реагентов при прокаливании

	BaCO ₃	Co ₃ O ₄	Y ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Δm , отн. ед.	0.99801	1.01710	0.99566	0.99778	0.99349	0.99210

Итоговая масса смеси составляла 5 г, поэтому, в соответствии с Δm , для синтеза использовались соответствующие исходные значения, указанные ниже (Таблица 5):

Таблица 5. Шихты самостоятельно синтезируемых исследуемых соединений

	BaCO ₃ , г	Co ₃ O ₄ , г	R ₂ O ₃ (R=Y; Tm; Yb; Lu), г
Y114	1.577(3)	2.518(1)	0.904(6)
Tm114	1.398(9)	2.233(2)	1.367(9)
Tm114 (-4% Tm ₂ O ₃)	1.398(9)	2.233(2)	1.313(2)
Yb114	1.389(1)	2.217(6)	1.393(3)
Yb114 (-4% Yb ₂ O ₃)	1.389(1)	2.217(6)	1.337(6)
Lu114	1.384(8)	2.210(7)	1.404(5)
Lu114 (-4% Lu ₂ O ₃)	1.384(8)	2.210(7)	1.348(3)

Смесь далее измельчалась в течение 1.5 ч в механической мельнице и помещалась в пресс-форму параллелепипеда (бруска). После чего она прессовалась с максимальным усилием до 10-12 тонн с перерывами по 30

секунд через каждые 2.5-3 тонны, чтобы дать время образцу на снижение возникших напряжений. Во второй стадии отжига в смесь добавлялся 2% раствор поливинилового спирта (ПВС) объемом 50-100 мл (до 5% массы). Матрица данного раствора при давлении равномерно заполняет образец по объему, что позволяет улучшить механические свойства кобальтита, очень важные при исследовании упругих свойств. Прессование образца производилось при аналогичных первой стадии условиях, в процессе которого происходило выделение избытка раствора ПВС.

Синтез и отжиг в муфельной печи спрессованных брусков проводились при 1100 °С в течение 7 ч и 1200 °С в течение 20 ч, соответственно, в тиглях из оксида циркония. Нагрев и охлаждение до указанных температур длился по 4 часа, но, ввиду высокой инертности печи, охлаждение до комнатной температуры продолжалось до 12 часов. Таким образом, синтез отожженного образца считается завершенным и можно проводить дальнейшую обработку бруска.

Для подготовки образца к работе с дифрактометром «Stoe» вырезались из тонкой пленки два круга радиусом 2 см, между которыми помещался исследуемое соединение, измельченное вручную в ступке. Чтобы порошок хорошо крепился между пленок к нему добавлялось минимальное количество связки, и после нанесения смесь равномерно распределялась по поверхности. Эмпирическим путем было выяснено, что масса смеси не должна превышать 5 мг, равномерно распределенная по рабочей области патрона. Этого достаточно для регистрации данных для дифракционной картины без смещения пленки из фокуса из-за большой толщины. В случае «Гейгерфлекса» аналогично измельчался образец и смешивался со связкой, но масса образца требовалась больше, чтобы создать слой больше 2 мм и исключить «свечение» подложки (съемка на отражение).

Для исследования упругих свойств было необходимо подготовить брусок специальных размеров, определяемых условиями эксперимента. Поперечное сечение образца должно совпадать или немного превышать сечение кварца

(2x3 мм). А длина однозначно определяется частотой кварца. Рабочие частоты, используемые в этой работе, были от 110 до 325 кГц, что соответствует от 1.4 до 0.5 см длины бруска (длина бруска и частота имеют обратную зависимость). Все разрезы проводились диском с алмазным напылением на минимальной скорости, чтобы не повредить поверхности. Получив брусок заданных размеров, производилась его полировка наждачной бумагой. А далее для склейки образца с кварцем применялся клей БФ-2. Процесс проходил в два этапа. Вначале на торцы бруска и кварца по отдельности наносилась капля БФ-2, чтобы покрыть поверхность тонким слоем, и он полимеризовывался, создавая первый слой склейки. После этого торцы бруска и кварца совмещались в тисках для лучшей сцепки, и в точке соединения снова добавлялся БФ-2. В точке сцепки резонатора повторно происходила полимеризация в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1.5 ч. И после охлаждения резонатор был готов к измерениям упругих модулей.

Параметры йодометрического титрования

Раствор дихромата калия и определение c_T :

$$m_{\text{эт}} = 245 \text{ мг}$$

$$M_{\text{эт}} = 294.1846 \text{ г/мол}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ мл}$$

$$c_{\text{эт}} = 0.008328 \text{ мол/л}$$

$$V_{\text{эт}} \approx 1 \text{ мл}$$

$$c_T \approx 0.0095 \text{ мол/л}$$

$$V_T \approx 5.3 \text{ мл}$$

Определение количества кислорода x (первый способ):

$$V_{\text{KI}} \approx 25 \text{ мл (из раствора 7 г KI, растворенного в 200 мл H}_2\text{O)}$$

$$V_{\text{HCl}} \approx 10 \text{ мл (из 2М раствора HCl)}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20 \text{ мл}$$

$$v_T \approx 4.5 \div 5.5 \text{ мл}$$

$$c_T \approx 0.0094 \div 0.0098 \text{ мол/л (в зависимости от длительности выдержки)}$$

$$m \approx 30 \text{ мг}$$

$$v_{buffer} \approx 0.04 \text{ мл}$$

Далее раствор выстаивался в течение 10 мин, постоянно перемешиваясь, для полного завершения химических реакций, и начинался первичный пролив тиосульфата без пауз. В момент, когда чистый йод в растворе заканчивался, разность потенциалов между электродом сравнения и измерительным электродом начинала резко уменьшаться первичный пролив останавливался, и тиосульфат начинал добавляться порционно. Объем этого пролива зависит от величины производной dU/dV (изменение потенциала к пролитому объему тиосульфата) и в точке эквивалентности достигал минимума, что позволяет добиться максимальной точности измерений. Длительности пауз между проливами тоже было непостоянными (от 5 до 100 секунд) и зависели от производной dU/dt (изменение потенциала от времени), что позволяло полностью прореагировать чистому йоду с добавленным к раствору тиосульфатом.

Необходимо отметить, что в ходе работы по титрованию был выявлен более эффективный метод определения содержания кислорода, использующий более концентрированный рабочий раствор (второй способ):

$$V_{KI} \approx 2 \text{ мл (из раствора 8.5 г KI, растворенного в 250 мл } H_2O)$$

$$V_{HCl} \approx 2 \text{ мл (из 2M раствора HCl)}$$

$$V_{H_2O} \approx 10 \text{ мл}$$

$$v_T \approx 4.5 \div 5.5 \text{ мл}$$

$$c_T \approx 0.0193 \div 0.0198 \text{ мол/л (в зависимости от длительности выдержки)}$$

$$m \approx 30 \text{ мг}$$

$$v_{buffer} \approx 0.04 \text{ мл}$$

В данном варианте к раствору добавляли 10 мл воды уже после растворения образца.

Погрешность в определении кислорода $x = f(m, v_T, c_T)$ рассчитывалась как погрешность косвенных измерений:

$$\Delta\delta = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial m} \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial v_T} \Delta v_T\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c_T} \Delta c_T\right)^2}$$

Погрешность в определении массы $m_{эТ}$ и m составляет 0.2 мг

Погрешность в определении объема для V_{H_2O} составляет 0.5 ml, для $v_{эТ}$ — 0.005 мл.

Погрешность в определении v_T складывалась из приборной погрешности 0.005 мл и погрешности аппроксимации для определения точки эквивалентности 0.005 мл, которые не зависят друг от друга. Поэтому абсолютная погрешность v_T составляет 0.007 мл.

Погрешность c_T тиосульфата определялась отдельно и составляет $9.4 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

В итоге, погрешность в определении кислорода составляет 0.0061, т.е. 1.2 % от δ , в то время как содержание кислорода в образцах отличается в среднем на 0.05, что является подтверждением того, что наш экспериментальный метод является достаточно точным для наших целей.

WinPlotr

Порядок обработки:

1. Подготавливаем файл «.dat» в виде двух колонок (угол 2θ — интенсивность).
2. Загружаем его в программу (*File* → *Open pattern file* → *X,Y data*).
3. Утилита позволяет автоматически распознавать дифракционные пики (команда *Point selection* → *automatic peak search*), которые в случае

необходимости корректируются (например, если программа выбрала пик малой интенсивности или пропустила необходимый).

4. Используем команду (*Point selection* → *remove peaks*) для удаления, или для добавления (*Point selection* → *remove peaks add peaks*).

5. Также программа сама определяет фоновый сигнал (команда *Point selection* → *automatic background*), но для дальнейшей обработки требуется выбрать его вручную (команда *Point selection* → *select background points*, до 100 точек). Чем больше подобрано фоновый точек, то тем выше качество обработки.

6. После находим первичное решение – метрику и симметрию кристалла (команда *Point selection* → *Save as* → *Save points for DICVOL06*), где задаем:

- предполагаемые параметры решетки (в нашем случае *hexagonal*)
- длину волны трубки (*Wavelength*)
- размеры решетки (*Amax, Bmax, Cmax*)
- максимальный и минимальный объем (*VOLmin* и *VOLmax*)
- внутренние углы решетки (*BEmin* и *BEmax*)
- максимально возможную ошибку аппроксимации (*Data absolute error*)
- количество примесных линий (*Max. number of impurity lines*).

Решение выбирается из условия минимального количества примесных пиков и минимума ошибки отклонения данных от идеальной структуры (уменьшаем *EPS* и *Max. number of impurity lines* до того, как останется единственное решение, и, соответственно, наоборот, если решения не было определено).

7. Далее в WinPlotr определяются параметры экспериментального профиля линии для увеличения точности получаемых результатов (команда *Calculations* → *Profile fitting*).

В папке с изначальными данными создается файл «.new», редактируя который, мы можем отпустить параметры профиля (заменить «0» у

соответствующего параметра профиля на «1»), после чего, запустив еще один цикл обработки, разностная функция заметно уменьшится (команда *Calculations* → *Fit with CWL.PIK/.NEW*).

Итогом работы в WinPlotr является «.pcr» файл, который автоматически создается в папке с исходным файлом «.dat». Полученный «.pcr» файл дополнительно обрабатывается в PCREditor.

PCREditor

Внутри PCREditor требуется настройка нескольких разделов: *Patterns*, *Phases*, *Refinement*.

1. В *Patterns* устанавливаются:

- параметры дифрактометра (*Data file/Peak Shape* → *Refinement/Simulation*)
- диапазон исследуемых углов (*Data file/Peak Shape* → *Pattern Calculation/ Peak Shape*)
- исключенные из аппроксимации районы (*Excluded Regions*).

2. В *Refinement* указываются параметры, полученные из решения в WinPlotr (файл «.pcr»). Для аппроксимации отпускаются (т.е. ставится напротив них галочка, означающая, что при следующем поиске решения данный параметр будет также подбираться) или изменяются несколько величин:

- максимальное количество циклов (*Circles of Refinement* – рекомендуется около 30)
- значение разностной функции, при которой прекращаются циклы подбора (*Forced Termination when shifts*)
- фоновый сигнал (*Background*, рекомендуется загрузить фон, полученный ранее в WinPlotr)
- положение нуля (*Instrumental* → *Zero*)
- смещение (*Instrumental* → *Displacement*)
- параметры решетки (*Profile* → *a, b, c, alpha, beta, gamma*)

- профильные параметры (*Profile* → U, V, W, Eta_0, X)
- асимметричность (*Profile* → *Asymmetry Parameters* → *Asym1, Asym2*)
- для метода Ритвальда также изменяется масштаб (*Profile* → *Scale*) и микроструктурные параметры (раздел *Atoms*).

В разделе *Atoms* задаются параметры исследуемого соединения:

- название атома (*Label*)
- символ химического элемента (*Ntyp*)
- его пространственное расположение (X, Y, Z)
- тепловой фактор (*B*)
- заселенность (*Occ*).

Важно, что неэквивалентные элементы необходимо различать, создавая для них отдельные пункты в *Atoms* (например, для кобальтов разной валентности).

3. В *Phases* указывается:

- метод, которым будет обрабатываться дифрактограмма (*Calculation Structural Model - Rietveld Method* или *Profile Matching with constant scale factor using CODFILn.HKL external file*)
- предполагаемая симметрия (*Symmetry* → *Spacegroup*)
- вид аппроксимирующей функции (*Contribution to Patterns* → *Peak Shape*)
- способ создания файла со списком пиков (*Contribution to Patterns* → *Reflection list*).

Рекомендуется к выбору аппроксимирующая функция псевдо-Войта. Уточнение проводится по большому количеству параметров, и для каждого из образцов требуются разные способы обработки. Но рекомендуется использовать порядок отпускаемых параметров всегда одинаковый:

- положение нуля
- фоновый сигнал

- размеры ячейки
- параметры профиля (сначала по отдельности, но после двумя группами: U , V , W и Eta_0 , X)
- размеры ячейки и положение нуля одновременно
- смещение
- асимметрия

Если идет описание по методу Ритвальда, то дальше уточняются масштаб (отпускается в первую очередь) и микроструктурные параметры.

В качестве начальных данных для них рекомендуется использовать информацию, полученную из прошлых работ [116, 117]. Они отпускаются в данном порядке:

- параметры атомов (X , Y , Z , в общих позициях и по группам)
- температурные коэффициенты B (необходимо проследить, чтобы значения были положительными и правдоподобными – коэффициенты у тяжелых атомов должны быть меньше).

После чего для метода Ритвальда процесс аппроксимации повторяется минимум 2 раза. Основными параметрами являются:

- размеры кристаллической ячейки
- фон
- положение нуля
- микроструктурные параметры
- размеры кристаллической ячейки и положение нуля одновременно.

Несколько отдельных комментариев к обработке дифрактограмм на примере Ду-кобальтита указаны ниже.

В случае $x = 0.1$ основные изменения вносили корректировки фона и параметров ячейки, и расхождений не было.

Для закаленного образца обработка была схожа с $x = 0.1$, но точность заметно снизилась.

В случае искаженной структуры рекомендуется использовать внешний НКЛ файл дифракционных пиков, где удалены слабые линии, чтобы исключить влияние, хоть и не примесных, но малых по интенсивности пиков. В случае обработки по Ле-бейлу из-за большого количества линий у системы возникает слишком много параметров, в результате чего окончательная описание может быть искажено. В случае метода Ритвальда все равно рекомендуется использовать внешний НКЛ файл, чтобы упростить обработку без потери в точности.

В случае расхождения параметра масштаба при обработке методом Ритвальда, необходимо подбором найти его приблизительно точное значение, после чего уже параметр не расходится. Также стоит добавить, что коррекция некоторых параметров не приводит к улучшению описания картины, а параметры после нескольких циклов начинают сильно варьироваться, что приводит к неверному результату. В таком случае рекомендуется использовать меньшее количество циклов прогонки (например, для фона требуется не более пяти циклов).

Список использованной литературы¹

1. Васильчикова Т. М. Основное состояние низкоразмерных магнитных систем с большими моментами; дис. – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ), 2022.
2. Khalyavin D. D., Manuel P., Mitchell J. F., Chapon, L. C. Spin correlations in the geometrically frustrated RBaCo_4O_7 antiferromagnets: Mean-field approach and Monte Carlo simulations //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2010. – Т. 82. – №. 9. – С. 094401.
3. Manuel P., Chapon L. C., Radaelli P. G., Zheng H., Mitchell J. F. Magnetic correlations in the extended Kagome YBaCo_4O_7 probed by single-crystal neutron scattering //Physical review letters. – 2009. – Т. 103. – №. 3. – С. 037202.
4. Schweika W., Valldor M., Lemmens P. Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet //Physical review letters. – 2007. – Т. 98. – №. 6. – С. 067201.
5. Townsend M. G., Longworth G., Roudaut E. Triangular-spin, kagome plane in jarosites //Physical Review B. – 1986. – Т. 33. – №. 7. – С. 4919.
6. Wills A. S., Harrison A., Ritter C., Smith R. I. Magnetic properties of pure and diamagnetically doped jarosites: Model kagomé antiferromagnets with variable coverage of the magnetic lattice //Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 9. – С. 6156.
7. Wills A. S. Long-range ordering and representational analysis of the jarosites //Physical Review B. – 2001. – Т. 63. – №. 6. – С. 064430.
8. Lee S. H, Takagi H., Louca D., Matsuda M., Ji S., Ueda Y., Katsufuji T., Chung J., Park S., Cheong S., Broholm C. Frustrated magnetism and cooperative phase transitions in spinels //Journal of the Physical Society of Japan. – 2010. – Т. 79. – №. 1. – С. 011004.

¹ Публикации по теме диссертации обозначены звездочкой, автор выделен жирным шрифтом

9. Inami T., Nishiyama M., Maegawa S., Oka Y. Magnetic structure of the kagomé lattice antiferromagnet potassium jarosite $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ //Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 18. – С. 12181.
10. *Казей З. А., Снегирев В. В., **Столяренко М. С.** Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0 - 0.06$) при небольшом отклонении от стехиометрии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 160. – №. 5. – С. 689-698. IF — 0,8 (SJR Q3). Объем 0,6 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.31857/S0044451021110080;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Phase Transitions in Frustrated $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0-0.06$) Cobaltites at a Small Deviation from Stoichiometry //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2021. – v. 133. – pp. 591-598. <https://doi.org/10.1134/S106377612111008X>.
11. *Z. A. Kazei, M. M. Markina, V. V. Snegirev, **M. S. Stolyarenko.** Structural and magnetic transformations in the system $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – v. 603, p. 172251. IF — 3,0 (SJR Q2). Объем 0,6 п.л. Вклад автора 0,5. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172251>.
12. *Казей З. А., Снегирев В. В., **Столяренко М. С.**, Камилов К. И., Ханов Л. Н. Особенности искажения структуры при фазовом переходе в разбавленных кобальтитах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$). Физика твердого тела – 2022. – Т. 64. – №. 1. – С. 1766-1773. IF — 1,8 (SJR Q3). Объем 0,5 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53331.420;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Features of structure distortion at a phase transition in diluted $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$) cobaltites //Phys. Solid State. – 2022. – v. 64. – №. 11. – p. 1766. DOI: 10.21883/PSS.2022.11.54198.420.

- 13.** *Казей З. А., Снегирев В. В., Столяренко М. С., Редчиц П. Е. Структурные переходы в фрустрированных кобальтитах $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ при разбавлении Co-подсистемы// Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 162. – №. 5. – С. 767-777. IF — 0,8 (SJR Q3). Объем 0,7 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.31857/S0044451022110177;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.**, Redchits P. E. Structural Transitions in Frustrated $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ Cobaltites with a Diluted Co Subsystem// Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2022 – v. 135. – №. 5. – pp. 742-751. <https://doi.org/10.1134/S1063776122110061>.
- 14** *Казей З. А., Снегирев В. В., Столяренко М. С. Фазовые переходы в фрустрированном кобальтите $TmBaCo_4O_7$. Физика твердого тела – 2023. – Т. 65. – №. 9. – С. 1586-1593. IF — 1,8 (SJR Q3). Объем 0,5 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56257.138;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Phase transitions in frustrated cobaltite $TmBaCo_4O_7$ //Phys. Solid State. – 2023. – v. 65. – №. 9. – p. 1520. DOI: 10.61011/PSS.2023.09.57119.138.
- 15.** *Казей З. А., Снегирев В. В., Столяренко М. С. Сравнительные исследования фрустрированных кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ и $DyBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии по кислороду ($x \leq 0.2$) //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 158. – №. 3. – С. 492-503. IF — 0,8 (SJR Q3). Объем 0,8 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.31857/S0044451020090084;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Comparative Studies of Frustrated Cobaltites $YBaCo_4O_{7+x}$ and $DyBaCo_4O_{7+x}$ with Small Oxygen Nonstoichiometry ($x \leq 0.2$) //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2020. – v. 131. – №. 3. – pp. 437-446.
<https://doi.org/10.1134/S1063776120080014>

16. Муртазаев А. К., Рамазанов М. К., Абуев Я. К., Бадиев М. К. Исследование критических свойств фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 5. – С. 1004.
17. Moessner R., Ramirez A. P. Geometrical frustration //Physics Today. – 2006. – Т. 59. – №. 2. – С. 24-29.
18. Муртазаев А. К., Рамазанов М. К., Бадиев М. К. Исследование критических свойств трехмерной фрустрированной модели Гейзенберга на треугольной решетке методами Монте-Карло //Физика низких температур. – 2009.
19. Казей З. А., Снегирев В. В., Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. Н. Влияние нестехиометрии кислорода на магнитные фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 153. – №. 5. – С. 782-793.
20. Selyutin A. A., Bobrysheva, N. P., Veinger A. I., Semenov V. G. Geometric frustrations in magnetically diluted complex oxides LiMO_2 ($M = \text{Sc, Ga, 3d elements}$) //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – V. 71. – №. 5. – P. 716-718
21. Royall C. P., Malins A., Dunleavy A. J., Pinney R. Strong geometric frustration in model glassformers //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Т. 407. – С. 34-43.
22. Hirata A., Kang L. J., Fujita T., Klumov B., Matsue K., Kotani M., Yavari A. R., Chen M. W. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses //Science. – 2013. – Т. 341. – №. 6144. – С. 376-379.
23. Meiri S., Efrati E. Cumulative geometric frustration in physical assemblies //Physical Review E. – 2021. – Т. 104. – №. 5. – С. 054601.
24. Selinger J. V. Director deformations, geometric frustration, and modulated phases in liquid crystals //Annual Review of Condensed Matter Physics. – 2022. – Т. 13. – С. 49-71.

25. Han Y., Shokef Y., Alsayed A. M., Yunker P., Lubensky T. C., Yodh A. G. Geometric frustration in buckled colloidal monolayers //Nature. – 2008. – Т. 456. – №. 7224. – С. 898-903.
26. *Казей З. А., Снегирев В. В., **Столяренко М. С.**, Пигальский К. С., Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. Н. Поведение кобальтовой и редкоземельной подсистем в фрустрированных кобальтитах $DyBaCo_4O_{7+x}$ //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 1. – С. 71-80. IF — 1,8 (SJR Q3). Объем 0,8 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46896.187;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.**, Pigalskii K. S., Kozeeva L. P., Kameneva M. Y., Lavrov A. N. Behavior of Cobalt and Rare-Earth Subsystems in Frustrated Cobaltites $DyBaCo_4O_{7+x}$ //Physics of the Solid State. – 2018. – v. 60. – pp. 2507-2516.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419010128>.
27. Khalyavin D. D., Manuel P., Ouladdiaf B., Huq A., Stephens P. W., Zheng H., Mitchell J. F., Chapon L. C. Spin-ordering and magnetoelastic coupling in the extended kagome system $YBaCo_4O_7$ //Physical Review B. – 2011. – V. 83. – №. 9. – P. 094412
28. Rykov A. I., Ueda Y., Isobe M., Nakayama N., Pavlyukhin Y. T., Petrov S. A., Shmakov A. N., Kriventsov V. N., Vasiliev A. N. Condensation of a tetrahedra rigid-body libration mode in $HoBaCo_4O_7$: the origin of phase transition at 355 K //New Journal of Physics. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 043035.
29. Ballou R., Canals B., Elhajal M., Lacroix C., Wills A. S. Magnetic ground state of Kagomé systems: the example of the jarosites compounds //physica status solidi (b). – 2003. – Т. 236. – №. 2. – С. 240-245.

- 30.** *Казей З. А., Маркина М. М., Снегирев В. В., Столяренко М. С. Система YBaCo_4O_7 ($x = 0, 0.1$): От антиферро- к ферромагнетизму // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2023. – Т. 164. – №. 1. – С. 100-106. IF — 0,8 (SJR Q3). Объем 0,4 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.31857/S004445102307009X;
Kazei Z. A., Markina M. M., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) System: From Antiferromagnetism to Ferromagnetism //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2023. – v. 137. – №. 1. – pp. 89-94.
<https://doi.org/10.1134/S1063776123070038>.
- 31.** Markina M., Vasiliev A., Nakayama N., Mizota T., Yeda Y. Structural and magnetic phase transitions of kagome-like compounds $\text{REBaCo}_4\text{O}_7$ (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – V. 322. – №. 9-12. – P. 1249-1250
- 32.** Schiffer P., Ramirez A. P. Recent experimental progress in the study of geometrical magnetic frustration //Comments on Condensed Matter Physics. – 1996. – Т. 18. – №. 1. – С. 21-50.
- 33.** Harris M. J., Zinkin M. P. Frustration in the pyrochlore antiferromagnets //Modern Physics Letters B. – 1996. – Т. 10. – №. 10. – С. 417-438.
- 34.** Tsipis E. V., Kharton V. V., Frade J. R., Núñez P. High-temperature transport and electrochemical properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2005. – Т. 9. – С. 547-557.
- 35.** Chapon L. C., Radaelli P. G., Zheng H., Mitchell J. F. Competing magnetic interactions in the extended Kagomé system YBaCo_4O_7 //Physical Review B. – 2006. – Т. 74. – №. 17. – С. 172401.
- 36.** Caignaert V., Pralong V., Maignan A., Raveau B. Orthorhombic kagome cobaltite $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: A new ferrimagnet with a T_C of 70 K //Solid state communications. – 2009. – Т. 149. – №. 11-12. – С. 453-455.

37. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raveau B. Magnetic structure of $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: Lifting of geometrical frustration towards ferrimagnetism //Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 9. – С. 094417.
38. Singh K., Caignaert V., Chapon L. C., Pralong V., Raveau B. Spin-assisted ferroelectricity in ferrimagnetic $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ //Physical Review B. – 2012. – Т. 86. – №. 2. – С. 024410.
39. Juarez-Arellano E. A., Friedrich A., Wilson D. J., Wiehl L., Morgenroth W., Winkler B. Single-crystal structure of $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ at ambient conditions, at low temperature, and at high pressure //Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 6. – С. 064109.
40. Tsipis E. V., Waerenborgh J. C., Avdeev M., Kharton V. V. Mössbauer spectroscopy analysis of ^{57}Fe -doped $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Effects of oxygen intercalation //Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – Т. 182. – №. 3. – С. 640-643.
41. Valldor M., Hollmann N., Hemberger J., Mydosh J. A. Structure and properties of the kagome compound $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ //Physical Review B. – 2008. – Т. 78. – №. 2. – С. 024408.
42. Valldor M., Sanders Y., Schweika W. High spin frustration in Co based Swedenborgites //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2009. – Т. 145. – №. 1. – С. 012076.
43. Козеева Л. П., Каменева Н. В., Смоленцев М. Ю., Данилович А. И., Подберезская В. С. Кристаллическая структура кобальтита $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ //Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49. – №. 6. – С. 1108-1113.
44. Huq A., Mitchell J. F., Zheng H., Chapon L. C., Radaelli P. G., Knight K. S., Stephens P. W. Structural and magnetic properties of the Kagomé antiferromagnet $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Т. 179. – №. 4. – С. 1136-1145.

45. Khalyavin D. D., Chapon L. C., Radaelli P. G., Zheng H., Mitchell J. F. Structural behavior of the kagome antiferromagnet $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$: Neutron diffraction study and group-theoretical consideration //Physical Review B. – 2009. – T. 80. – №. 14. – C. 144107.
46. Kozeeva L. P., Kameneva M. Y., Lavrov A. N., Podberezskaya N. V. Synthesis and oxygenation behavior of $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (R= Y, Dy-Lu) //Inorganic Materials. – 2013. – T. 49. – C. 626-631.
47. Podberezskaya N. V., Komarov V. Y., Kameneva M. Y., Kozeeva L. P., Lavrov A. N. A study of structural non-stoichiometry with respect to oxygen in $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ single crystals //Journal of Structural Chemistry. – 2017. – T. 58. – C. 930-939.
48. Hao H., Cui J., Chen C., Pan L., Hu J., Hu X. Oxygen adsorption properties of YBaCo_4O_7 -type compounds //Solid State Ionics. – 2006. – T. 177. – №. 7-8. – C. 631-637.
49. Tsvetkov D. S., Pralong V., Tsvetkova N. S., Zuev A. Y. Oxygen content and thermodynamic stability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7\pm\delta}$ //Solid State Ionics. – 2015. – T. 278. – C. 1-4.
50. Johnston S. R. W., Ray B., Hu W., Metcalfe I. S. An investigation into the stability and use of non-stoichiometric $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ for oxygen enrichment processes //Solid State Ionics. – 2018. – T. 320. – C. 292-296.
51. Xu M., Ermanoski I., Stechel E. B., Deng S. Oxygen pumping characteristics of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ for solar thermochemical cycles //Chemical Engineering Journal. – 2020. – T. 389. – C. 124026.
52. Jia Y., Jiang H., Valkeapaa M., Yamauchi H., Karppinen M., Kauppinen E. I. Oxygen ordering and mobility in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ //Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131. – №. 13. – C. 4880-4883.
53. Podberezskaya N. V., Bolotina N. B., Komarov V. Y., Kameneva M. Y., Kozeeva L. P., Lavrov A. N., Smolentsev A. I. Orthorhombic $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.4}$ crystals as a result of saturation of hexagonal YBaCo_4O_7 crystals with oxygen //Crystallography Reports. – 2015. – T. 60. – C. 484-492.

54. Narayanan A. M., Umarji A. M. Rare earth barium cobaltites: potential candidates for low-temperature oxygen separation //SN Applied Sciences. – 2020. – T. 2. – C. 1-10.
55. Huang H. H., Kobayashi S., Tanabe T., Komiyama K., Saito M., Motohashi T., Kuwabara A. Atomic-level characterization of the oxygen storage material $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ synthesized at low temperature //Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – T. 10. – №. 43. – C. 23087-23094.
56. Hoch M. J. R., Kuhns P. L., Yuan S., Besara T., Whalen J. B., Siegrist, Reyes A. P., Brooks J. S., Zheng H., Mitchell J. F. Evidence for an internal-field-induced spin-flop configuration in the extended kagome YBaCo_4O_7 //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 6. – C. 064419.
57. Soda M., Yasui Y., Moyoshi T., Sato M., Igawa N., Kakurai K. Magnetic structure of YBaCo_4O_7 with kagome and triangular lattices //Journal of the Physical Society of Japan. – 2006. – T. 75. – №. 5. – C. 054707.
58. Soda M., Itoh S., Yokoo T., Ehlers G., Kawano-Furukawa H., Masuda T. Magnetic correlations in YBaCo_4O_7 on kagome and triangular lattices //Physical Review B. – 2020. – T. 101. – №. 21. – C. 214444.
59. Vallejos E., Galeano V., Gomez L., Mera J., Cordoba C., Gomez A., Paucar C., Moran O. On the Magnetic Behavior of Polycrystalline Single-Phase $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Obtained by Soft Chemical Synthesis //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2014. – T. 27. – C. 1435-1442.
60. Vallejos E., Galeano V., Gómez L., Izquierdo J. L., Montoya J. F., Mera J, Cordoba C., Gomez A., Paucar C., Moran O. Magnetic response of polycrystalline $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ synthesized through the physical and chemical route: The role of phase inhomogeneities //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2014. – T. 360. – C. 59-66.

61. Avci S., Chmaissem O., Zheng H., Huq A., Manuel P., Mitchell, J. F. Oxygen Stoichiometry in the Geometrically Frustrated Kagomé System $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Impact on Phase Behavior and Magnetism // *Chemistry of Materials*. – 2013. – T. 25. – №. 21. – C. 4188-4196.
62. Markina M., Vasilchikova T., Vasiliev A., Lemmens P., Valldor M. Thermodynamic properties of the kagome-like compound $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ with magnetic dilution // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – T. 320. – №. 14. – C. e434-e436.
63. Kan W. H., Lai K. Y., Huq A., Manthiram A. Unravelling the low thermal expansion coefficient of cation-substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // *Journal of Power Sources*. – 2016. – T. 307. – C. 454-461.
64. Maignan A., Caignaert V., Pralong V., Pelloquin D., Hébert S. Impact of metal substitutions for cobalt in YBaCo_4O_7 // *Journal of solid state chemistry*. – 2008. – T. 181. – №. 5. – C. 1220-1226.
65. Maignan A., Hébert S., Caignaert V., Pralong V., Pelloquin D. Nickel substitution in YBaCo_4O_7 : Effect on the physical properties // *Solid state communications*. – 2008. – T. 147. – №. 11-12. – C. 470-473.
66. Bhat M. A., Modi A., Bhattacharya S., Kurchania R., Gaur N. K. Impact of nickel substitution on the structural and conduction behaviour of $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.3$) cobaltites // *Applied Physics A*. – 2016. – T. 122. – C. 1-7.
67. Semjonovs J. Pure and Substituted 114 Oxides $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (R= Y, Ca, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb): Defects, Transport, and Applications : дис. – 2016.
68. Panja S. N., Kumar J., Dengre S., Nair S. Relieving geometrical frustration through doping in the $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_4\text{O}_7$ swedenborgites // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – T. 28. – №. 48. – C. 486001.
69. Kumar J., Panja S. N., Dengre S., Nair S. Identification of a Griffiths singularity in a geometrically frustrated antiferromagnet // *Physical Review B*. – 2017. – T. 95. – №. 5. – C. 054401.

- 70.** Nakayama N., Mizota T., Ueda Y., Sokolov A. N., Vasiliev A. N. Structural and magnetic phase transitions in mixed-valence cobalt oxides $\text{REBaCo}_4\text{O}_7$ (RE= Lu, Yb, Tm) //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2006. – Т. 300. – №. 1. – С. 98-100.
- 71.** Казей З. А., Снегирев В. В., Андреев А. С., Козеева Л. П. Аномалии модуля Юнга при структурных фазовых переходах в редкоземельных кобальтатах RBaCo_4O_7 (R= Y, Tm-Lu) //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 140. – №. 2. – С. 282-288.
- 72.** Sarkar T., Caignaert V., Pralong V., Raveau B. Hysteretic “Magnetic–Transport– Structural” Transition in “114” Cobaltites: Size Mismatch Effect //Chemistry of Materials. – 2010. – Т. 22. – №. 23. – С. 6467-6473.
- 73.** Казей З. А., Снегирев В. В., Козеева Л. П., Каменева М. Ю. Неравновесные состояния и аномалии модуля Юнга в редкоземельных кобальтатах RBaCo_4O_7 (R = Dy, Er, Y, Lu), обусловленные ближним магнитным порядком //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 3. – С. 476-483.
- 74.** Chen Y., Ma R., Wang K., Gao F., Hu X., Song H. Thermoelectric properties of hole-doped $\text{Yb}_{1-x}\text{Pb}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ceramics //International Journal of Modern Physics B. – 2015. – Т. 29. – №. 14. – С. 1550082.
- 75.** Maignan A., Caignaert V., Pelloquin D., Hébert S., Pralong V., Hejtmanek J., Khomskii D. Spin, charge, and lattice coupling in triangular and Kagomé sublattices of CoO_4 tetrahedra: $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 0, 1$) //Physical Review B. – 2006. – Т. 74. – №. 16. – С. 165110.
- 76.** Soda M., Yasui Y., Moyoshi T., Sato M., Igawa N., Kakurai K. Magnetic measurements and neutron studies on YBaCo_4O_7 and $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Т. 310. – №. 2. – С. e441-e442.

- 77.** Soda M., Moyoshi T., Yasui Y., Sato M., Kakurai K. Successive phase transitions of $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ with kagome and triangular lattices //Journal of the Physical Society of Japan. – 2007. – T. 76. – №. 8. – C. 084701-084701.
- 78.** Soda M., Morita K., Ehlers G., Ye F., Tohyama T., Yoshizawa H., Masuda T., Kawano-Furukawa H. Magnetic diffuse scattering of YBaCo_4O_7 and $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ on kagome and triangular lattices //Journal of the Physical Society of Japan. – 2021. – T. 90. – №. 7. – C. 074704.
- 79.** Avcı S., Chmaissem O., Zheng H., Huq A., Khalyavin D. D., Stephens P. W., Suchomel M. R., Manuel P., Mitchell J. F. Kinetic control of structural and magnetic states in $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ //Physical Review B. – 2012. – T. 85. – №. 9. – C. 094414.
- 80.** Kazei Z. A., Snegirev V. V., Vorob'ev G. P., Popov Y. F., Vyalykh D. K., Kozeeva L. P., Kameneva M. Y. Elastic, magnetic, and magnetoelectric properties of the $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ multiferroic //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2016. – T. 123. – C. 1025-1034.
- 81.** Khalyavin D. D., Argyriou D. N., Amann U., Yaremchenko A. A., Kharton V. V. Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta= 0.50$ and 0.44) //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – T. 75. – №. 13. – C. 134407.
- 82.** Khalyavin D. D., Argyriou D. N., Amann U., Yaremchenko A. A., Kharton V. V. Low-temperature behavior of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: Coexistence of two spin-state ordered phases //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 6. – C. 064419.
- 83.** Bobrovskii V., Kazantsev V., Mirmelstein A., Mushnikov N., Proskurnina N., Voronin V., Pomjakushina E., Conder K., Podlesnyak A. Spontaneous and field-induced magnetic transitions in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2009. – T. 321. – №. 5. – C. 429-437.

- 84.** Kozlenko D. P., Jiráček Z., Golosova N. O., Savenko B. N. Magnetic ground state and the spin-state transitions in YBaCo₂O_{5.5} //The European Physical Journal B. – 2009. – T. 70. – C. 327-334.
- 85.** Roy S., Dubenko I. S., Khan M., Condon E. M., Craig J., Ali N., Liu W., Mitchell B. S. Magnetic properties of perovskite-derived air-synthesized RBaCo₂O_{5+δ} (R = La-Ho) compounds //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – T. 71. – №. 2. – C. 024419.
- 86.** Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of GdBaCo₂O_{5+x} single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO₂ planes over a wide range of electron and hole doping //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – T. 71. – №. 13. – C. 134414.
- 87.** Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Ising-Like Spin Anisotropy and Competing Antiferromagnetic-Ferromagnetic Orders in GdBaCo₂O_{5.5} Single Crystals //Physical review letters. – 2003. – T. 90. – №. 22. – C. 227201.
- 88.** Seikh M. M., Simon C., Caignaert V., Pralong V., Lepetit M. B., Boudin S., Raveau B. New magnetic transitions in the ordered oxygen-deficient perovskite LnBaCo₂O_{5.50+δ}//Chemistry of Materials. – 2008. – T. 20. – №. 1. – C. 231-238.
- 89.** Khalyavin D. D. Magnetic ground state of LBaCo₂O_{5.55.44} cobalt oxides //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – T. 72. – №. 13. – C. 134408.
- 90.** Rautama E. L., Caignaert V., Boullay P., Kundu A. K., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B. New member of the “112” family, LaBaCo₂O_{5.5}: synthesis, structure, and magnetism //Chemistry of Materials. – 2009. – T. 21. – №. 1. – C. 102-109.

91. Солин Н. И., Наумов С. В. Метамагнитное поведение слоистого кобальтита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta \sim 0.5$ //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 114. – №. 3. – С. 179-184.
92. Солин Н. И., Наумов С. В., Телегин С. В. Спиновое состояние ионов Co^{3+} в слоистом кобальтите $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в парамагнитной области температур //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 107. – №. 3. – С. 206-212.
93. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines //The journal of chemical physics. – 1953. – Т. 21. – №. 6. – С. 1087-1092.
94. Huse D. A., Rutenberg A. D. Classical antiferromagnets on the Kagomé lattice //Physical Review B. – 1992. – Т. 45. – №. 13. – С. 7536.
95. Reimers J. N., Berlinsky A. J. Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet //Physical Review B. – 1993. – Т. 48. – №. 13. – С. 9539.
96. Villain J., Bidaux R., Carton J. P., Conte R. Order as an effect of disorder //Journal de Physique. – 1980. – Т. 41. – №. 11. – С. 1263-1272.
97. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. – Cornell university press, 1960. – Т. 18.
98. Harris M. J., Bramwell S. T., McMorro D. F., Zeiske T. H., Godfrey K. W. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ //Physical Review Letters. – 1997. – Т. 79. – №. 13. – С. 2554.
99. Sachdev S. Kagomé and triangular lattice Heisenberg antiferromagnets: Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons //Physical Review B. – 1992. – Т. 45. – №. 21. – С. 12377.
100. Yildirim T. Ordering due to disorder in frustrated quantum magnetic systems //Turkish Journal of Physics. – 1999. – Т. 23. – №. 1. – С. 47-76.

- 101.** Zeng C., Elser V. Quantum dimer calculations on the spin-1/2 kagomé Heisenberg antiferromagnet //Physical Review B. – 1995. – Т. 51. – №. 13. – С. 8318.
- 102.** Valldor M., Andersson M. The structure of the new compound YBaCo_4O_7 with a magnetic feature //Solid State Sciences. – 2002. – Т. 4. – №. 7. – С. 923-931.
- 103.** Valldor M. Syntheses and structures of compounds with YBaCo_4O_7 -type structure //Solid State Sciences. – 2004. – Т. 6. – №. 3. – С. 251-266.
- 104.** Caignaert V., Maignan A., Pralong V., Hébert S., Pelloquin D. A cobaltite with a room temperature electrical and magnetic transition: YBaCo_4O_7 //Solid state sciences. – 2006. – Т. 8. – №. 10. – С. 1160-1163.
- 105.** Bera A. K., Yusuf S. M., Banerjee S. Short-range magnetic ordering in the geometrically frustrated layered compound YBaCo_4O_7 with an extended Kagomé structure //Solid state sciences. – 2013. – Т. 16. – С. 57-64.
- 106.** *Казей З. А., Снегирев В. В., **Столяренко М. С.** Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.03$) при небольшом отклонении от стехиометрии //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 112. – №. 3. – С. 189-195. IF — 1,3 (SJR Q3). Объем 0,4 п.л. Вклад автора 0,5. DOI: 10.31857/S1234567820150082;
Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Phase Transitions in Frustrated Slightly Nonstoichiometric $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x \approx 0$ and 0.03) Cobaltites //JETP Letters. – 2020. – v. 112. – pp. 180-185.
<https://doi.org/10.1134/S0021364020150059>.
- 107.** Казей З. А. Магнитоупругие эффекты в редкоземельных окислых кристаллах с сильными ян-теллеровскими корреляциями; дис. – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ), 1998.

- 108.** Krüger C., Conder K., Schwer H., Kaldis E. The dependence of the lattice parameters on oxygen content in orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: a high precision reinvestigation of near equilibrium samples //Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – Т. 134. – №. 2. – С. 356-361.
- 109.** Jonker G. H., Van Santen J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure //physica. – 1950. – Т. 16. – №. 3. – С. 337-349.
- 110.** Fukuhara M., Yagi M., Matsuo A. Temperature dependence of elastic parameters and internal frictions for TiNi alloy //Physical Review B. – 2002. – Т. 65. – №. 22. – С. 224210.
- 111.** Testardi L. R. Elastic modulus, thermal expansion, and specific heat at a phase transition //Physical Review B. – 1975. – Т. 12. – №. 9. – С. 3849.
- 112.** Казей З. А., Снегирев В. В., Козеева Л. П., Каменева М. Ю. Влияние разбавления в кобальтовой подсистеме на фазовые переходы в редкоземельных кобальтатах $\text{RBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ (R = Dy-Er, Yb, Y; M = Al, Zn) //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 149. – №. 1. – С. 155-164.
- 114.** Kazei Z., Snegirev V., Andreenko A., Kozeeva L., Kameneva M. Peculiarities of Elastic Properties of RE Cobaltites RBaCo_4O_7 (R = Dy-Er, Y) at Magnetic Phase Transitions //Solid State Phenomena. – 2015. – Т. 233. – С. 145-148.
- 115.** Казей З. А., Снегирев В. В. Упругие свойства сплавов TiNi с памятью формы с различной термообработкой //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 7. – С. 1223-1228.