

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Столяренко Максим Сергеевич

**Влияние нестехиометрии по кислороду и замещения в
cobальтовой подсистеме на магнитные и структурные
фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах $RBaCo_4O_{7+x}$
(R=Y, Dy-Lu, $-0.05 < x < 0.2$)**

Специальность 1.3.12. Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель

Казей Зоя Александровна

доктор физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты

Волкова Ольга Сергеевна

доктор физико-математических наук,
МГУ имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики
низких температур и сверхпроводимости,
профессор

Аржников Анатолий Константинович
доктор физико-математических наук,
профессор, Удмуртский федеральный
исследовательский центр Уральского
отделения РАН, Физико-технический
институт, отдел теоретической физики,
главный научный сотрудник

Кугель Климент Ильич

кандидат физико-математических наук,
Институт теоретической и прикладной
электродинамики РАН, лаборатория
теоретической электродинамики
конденсированного состояния, ведущий
научный сотрудник

Защита диссертации состоится **«20» ноября 2025 г. в 15 часов 20 минут** на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3539>

Автореферат разослан « » октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т. Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фундаментальная значимость заявленной проблемы и ее актуальность определяются тем, что экспериментальные работы по изучению магнетизма фruстрированных и низкоразмерных материалов дают новую информацию о фазовых переходах и магнитном поведении магнетиков с конкурирующими взаимодействиями и возможность проверки теоретических моделей и предсказаний.

Исследованию природы и характера фазовых переходов и основного состояния в фruстрированных антиферромагнитных системах с различной обменной топологией посвящено множество теоретических работ [1 - 3]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой Кагоме и структурой пирохлора, основным структурным мотивом (структурной единицей, кластером) которых являются треугольники или тетраэдры, соответственно, объединенные углами [4 - 8]. Гексагональная решетка исследованных слоистых кобальтитов $RBaCo_4O_7$ (R114; симметрия $P6_3mc$) состоит из объединенных углами тетраэдров CoO_4 , расположенных в чередующихся слоях Кагоме и треугольных слоях, расположенных вдоль оси c (рис. 1, слева). В этих соединениях подрешетка, образованная ионами кобальта, соответствует новой обменной топологии (рис. 1, справа), где геометрическая фрустрация обусловлена наличием как тригональных бипирамид, так и треугольных кластеров. Первая является примером новой структурной единицы, которая раньше не наблюдалась в других фruстрированных системах.

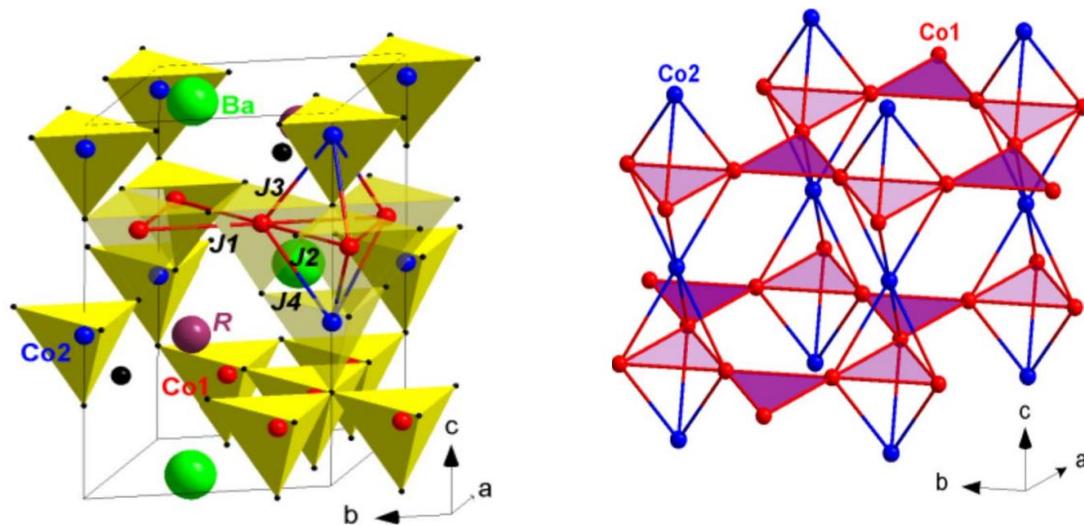


Рисунок. 1. (слева) Схематическое изображение гексагональной кристаллической структуры в виде тетраэдрической CoO_4 сетки. (справа) Решетка ионов кобальта [1]

Теоретически и экспериментально было показано, что в фruстрированных 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 фruстрированных магнетиков с новой топологией, которые могут как способствовать, так и препятствовать установлению дальнего магнитного порядка. В рамках заявленной проблемы исследуется роль небольших искажений решетки за счет структурного перехода, отклонения от стехиометрии по кислороду, беспорядка различной природы, магнитной анизотропии редкоземельной (РЗ) подсистемы 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 фruстраций.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании влияния существенных факторов, таких как искажение кристаллической структуры, отклонение от стехиометрии по кислороду, магнитная анизотропия РЗ-подсистемы, беспорядок при разбавлении фruстрированной Со-подсистемы на природу и характер фазовых переходов и основного магнитного состояния в фruстрированных кобальтитах $RBaCo_4O_7$ с новым типом фruстрированного 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 $YBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) с контролируемым отклонением от стехиометрии с одним типом магнитных ионов в комплексных исследованиях параметров структуры, упругих свойств, теплового расширения и статической магнитной восприимчивости.

2. Установление влияния разбавления фruстрированной Со-подсистемы на фазовые переходы в серии слоистых кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) в комплексных исследованиях структуры, упругих свойств, теплового расширения.

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 посвящена установлению влияния различных существенных факторов на фазовые переходы, магнитное поведение и формирование

основного магнитного состояния фruстрированных магнетиков с новым типом фruстрированного кластера в комплексных исследованиях, включающих измерения параметров структуры, теплового расширения, упругих и магнитных свойств, теплоемкости. Объектами исследования стали серии слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Dy, Tm, Yb, Lu}$). Эти измерения были также дополнены численными расчетами в рамках модели среднего поля для упорядоченной/разупорядоченной Со-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 ($\text{R} = \text{Er, Dy, Tm, Yb}$), который существенно влияет на установление дальнего магнитного порядка во фruстрированной Со-подсистеме. Выявлено влияние на искажение структуры отклонения от стехиометрии, разбавление в Со-подсистеме и типа РЗ иона.

Обнаружено нетривиальное магнитное поведение фruстрированной Со-подсистемы в стехиометрическом кобальтите YBaCo_4O_7 и его модификация 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 Со-подсистемы определяется доминирующими антиферромагнитными взаимодействиями Со-Со. При этом поведение РЗ подсистемы объясняется наличием кристаллического поля и слабого эффективного поля со стороны фruстрированной упорядоченной или частично упорядоченной Со-подсистемы.

Теоретическая и практическая значимость работы. В настоящей работе впервые исследованы структурные, упругие, и магнитные свойства для серии фruстрированных 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 ($\text{R} = \text{Er, Dy, Tm, Yb, Lu}$). В результате комплексного исследования данных материалов были получены приоритетные данные о структурных и магнитных фазовых переходах, а также о роли фruстрации в формировании основного магнитного состояния. Выявлены существенные факторы, влияющие на формирование дальнего магнитного порядка. Также в рамках данной работы были определены условия термообработки для контролируемого изменения отклонения от стехиометрии, что важно для практических применений.

Степень достоверности результатов, полученных в работе, обеспечена применением

современного сертифицированного оборудования на каждом этапе исследования. Эксперименты проводились в условиях полной воспроизводимости экспериментальных данных и сопоставлении с результатами теоретических расчетов. Полученные научные результаты опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. В серии слоистых кобальтитов $RBaCo_4O_{7+x}$ ($R = Y, Dy$) 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 Со системы.

2. Стехиометрические образцы $YBaCo_4O_7$ обнаруживают два магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 105$ К и $T_{N2} = 70$ К, 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 $T_{N1} = 105$ 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 в, соответственно.

3. Разбавление фрустрированной Со подсистемы в образцах $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ 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 фruстрациями обменного взаимодействия размыты, но отчетливо проявляются на образцах после отжига.

4. В стехиометрических кобальтитах $RBaCo_4O_7$ ($R = Dy - Lu$) 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 кобальтитах 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 теме диссертации опубликовано 9 статей в отечественных и зарубежных научных журналах, входящих в перечень Scopus и Web of Science, и в изданиях из перечня, рекомендованного Минобрнауки России. По основным результатам работы были сделаны доклады в рамках Международного молодежного научного форума «Ломоносов» (Москва, Россия, 2020, 2022).

Личный вклад автора состоит в синтезе ряда образцов слоистых кобальтитов

$\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Tm, Yb, Lu}$), 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 фruстрированных магнетиков, обработке экспериментальных данных, сопоставлении их с данными других методик и численных расчетов в модели среднего поля для фruстрированной Со-подсистемы и кристаллического поля для РЗ 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены сведения об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по фruстрированным и низкоразмерным системам, геометрия магнитных подсистем которых схожа с исследованными в данной работе объектами RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Y, Ca, Tb - Lu}$). Более подробно описаны литературные данные для родственных соединений RBaCo_2O_5 (R112) из семейства кобальтитов, обнаружающих общие черты поведения с исследуемыми объектами. Описаны кристаллическая структура и физические свойства исследуемых соединений RBaCo_4O_7 , известные в литературе [9, 10]. Рассмотрены модельные подходы и приближения для описания систем с разными фruстрированными единицами/клusterами [11, 12].

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза и дополнительной термообработки для получения однородных однофазных образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с контролируемым отклонением x от стехиометрии, а также методам характеризации исследуемых соединений [13, 14]. Подробно описаны методики исследования структурных, упругих и магнитных свойств изучаемых образцов с указанием точности измерения и анализом ошибок. Обсуждаются методы обработки и анализа полученных экспериментальных данных.

Третья глава посвящена системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, для которой впервые проведены

экспериментальные исследования модификаций структурных, упругих и магнитных характеристик Y -кобальтидов при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии $x = 0, 0.1$ и 0.2 . Обнаружено, что в зависимости от условий синтеза и дополнительной термообработки образцы с различным отклонением от стехиометрии при комнатной температуре могут иметь небольшое ромбическое искажение $\varepsilon_0 = -3.9 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0$), оставаться гексагональными вплоть до гелиевых температур ($x = 0.1$) или обнаруживать расслоение на две фазы с близкими значениями x ($x = "0.2"$ и закаленный образец) (рис. 2, слева). Искажение структуры в стехиометрических образцах происходит в виде фазового перехода первого рода и сопровождается появлением анизотропной $\varepsilon_0 = (\Delta a/a - \Delta b/b) = -4.0 \cdot 10^{-3}$ и изотропной $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c) = 1.0 \cdot 10^{-3}$ (объемной) деформациями. Делается вывод, что в нестехиометрических образцах из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода структура становится дефектной, что препятствует согласованному упорядочению локальных структурных искажений по всему образцу.

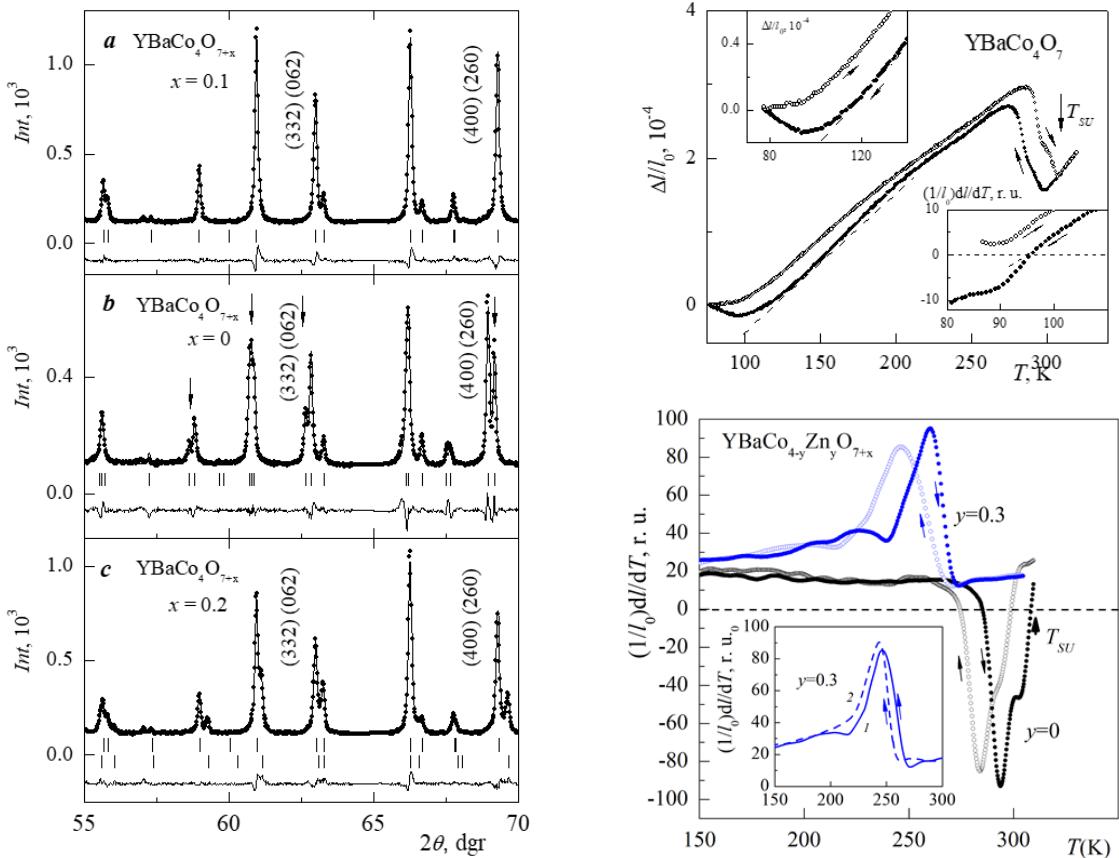


Рисунок. 2. (слева) Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии снизу) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разным отклонением от стехиометрии: $x = 0.1$ (a), $x = 0$ (b) и $x = 0.2$ (c) на $\text{CoK}_{\alpha 1}$ излучении (штрихи – положения Брэгговских ников) [15]. (справа) Тепловое расширение $\Delta l/l(T)$ [A1] и коэффициент теплового расширения $(1/l_0)dl/dT$ стехиометрических образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0$ и $y = 0.3$) [A2]

Величина объемной деформации подтверждена дополнительными измерениями теплового расширения тензометрическим методом (рис. 2, справа). Обнаружено, что для

стехиометрического образца с $x = 0$ ниже 100 К наблюдается отрицательное тепловое расширение, обусловленное установлением дальнего магнитного порядка [A1].

Искажение кристаллической структуры в стехиометрических образцах приводит к снятию фрустраций и благоприятствует установлению дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме. На упругих свойствах искаженного образца с $x = 0$, согласно более ранним исследованиям в нашей лаборатории, наблюдаются выраженные аномалии при температурах магнитных фазовых переходов T_{N1} и T_{N2} (рис. 3). При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду в образцах искажение структуры пропадает, а аномалии упругих характеристик в области T_{N1} быстро размываются и пропадают. Это свидетельствует о подавлении структурного и магнитного переходов в нестехиометрических образцах и о сохранении только корреляций параметров порядка.

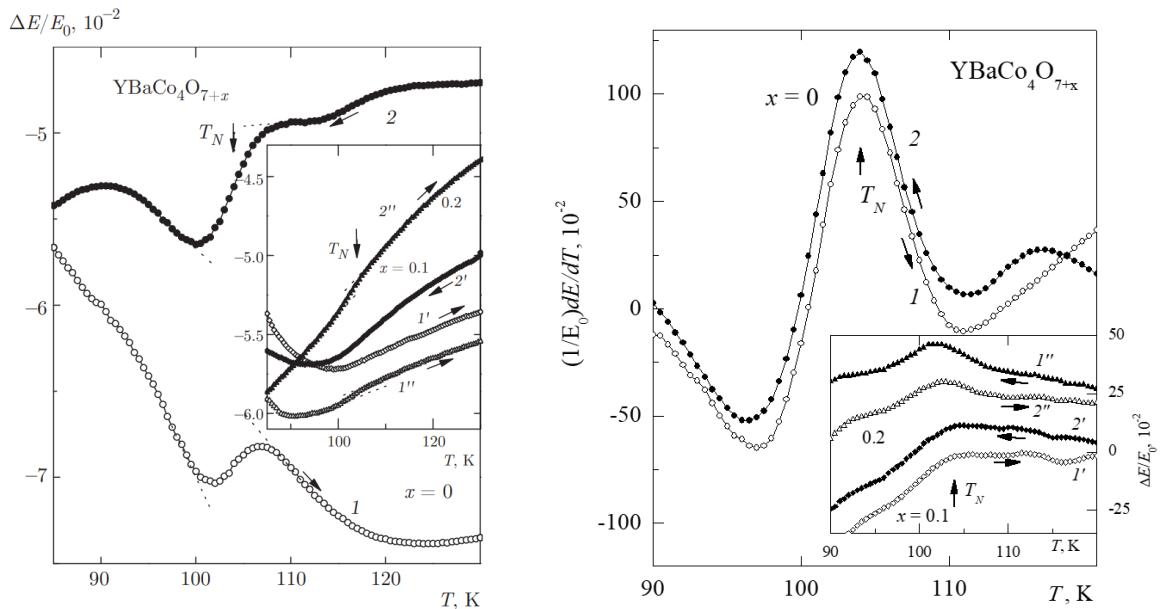


Рисунок. 3. (слева) Температурная зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ и (справа) производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ для серии образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области температуры магнитного фазового перехода T_{N1} (кривые 1, 2 – $x = 0$; 1', 2' – $x = 0.1$; 1'', 2'' – $x = 0.2$). Кривые для различных x смещены по вертикальной оси на произвольную величину [15]

Магнитные свойства стехиометрического образца $YBaCo_4O_7$ обнаруживают нетривиальное поведение [A1]. Кривые $\chi_M(T)$ магнитной восприимчивости (рис. 4, слева) свидетельствуют о сильных антиферромагнитных (AF) взаимодействиях с $\theta = -335 \pm 45$ К (коррелирует с данными [16]) и о постепенном развитии ближнего магнитного порядка, характерного для низкоразмерных и фрустрированных систем, но не обнаруживают отчетливых аномалий при температурах T_{N1} и T_{N2} магнитных переходов, наблюдавшихся в других экспериментах [17, 18]. Однако, кривые $\chi_M(T)$ в режимах ZFC и FC расходятся ниже $T \leq 105$ К, и на кривой наведенного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC} \sim 10^{-4} \mu_B/mol$ (аналог термоостаточной намагниченности) отчетливо

видны аномалии при T_{N1} и T_{N2} , а поведение $\Delta M(T)$ типично для параметра порядка магнитного фазового перехода (рис. 4, справа, левая ось).

Это поведение качественно отличается от того, что наблюдается для фазовых переходов с дальним магнитным порядком или для спиновых стекол в режимах ZFC и FC. Температуры аномалий на кривой $\Delta M(T)$ коррелируют с характерными температурами, наблюдаемыми на кривых модуля Юнга $\Delta E/E_0$ ($\Delta E/E_0 = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T = 300 \text{ K})$) (рис. 5, справа сверху, правая ось) и теплового расширения $\Delta l/l(T)$ (рис. 2, справа) для этого образца [A1].

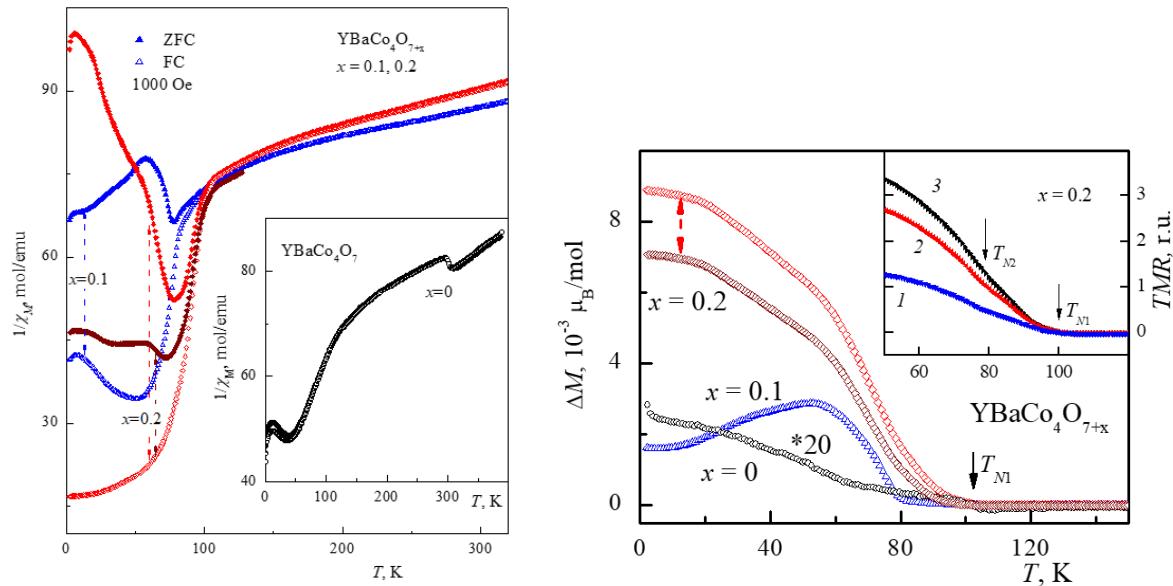


Рисунок. 4. (слева) Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы) и (справа) индуцированного полем магнитного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ для образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии (вставка - термоостаточная намагниченность TMR для образца $YBaCo_4O_{7.2}$, наведенная полем $H_{TMR} = 100 \text{ Э} -$ кривая 1, $500 \text{ Э} -$ 2 и $1000 \text{ Э} -$ 3) [A1]

Для нестехиометрических образцов с $x = 0.1, 0.2$ разница магнитных моментов $\Delta M(T)$ в режиме FC и ZFC также резко возникает при T_{N1} , при этом максимальная величина наведенного момента $\Delta M \sim 3 \cdot 10^{-3} \mu_B$ на порядок больше (рис. 4, справа, левая ось). На кривой $\chi_M(T)$ появляется острый максимум при $T_{N2} = 78 \text{ K}$ имеющий вид, характерный для перехода парамагнетик-ферромагнетик, более отчетливо проявляющийся на производной $d\chi_M(T)/dT$ (рис. 4 и 5, слева).

Для стехиометрического образца кривые намагничивания $M(B)$ в импульсных магнитных полях линейны вплоть до 300 кЭ , а величина $M(B) \sim 0.5 \mu_B/\text{mol}$ далека от насыщения $M_S = 13 \mu_B/\text{mol}$ и свидетельствует о сильных AF взаимодействиях в Co-подсистеме (рис. 5, справа снизу). При отклонении от стехиометрии кривые $M(B)$ остаются линейными до 90 кЭ , но появляется небольшой остаточный момент $\sim 0.001 \mu_B$

(рис. 5, справа снизу, вставки), тогда как для стехиометрического образца остаточный момент не наблюдается.

Эволюция магнитных свойств серии кобальтидов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y- к Ca-кобальтиту. Для Ca-кобальтита, имеющего соотношение разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 2:2, характерны дальний магнитный порядок при $T < T_C \approx 64$ К с небольшой ферромагнитной компонентой. Увеличение кислородного индекса x в системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ приводит к увеличению концентрации ионов Co^{3+} и изменению соотношения от 3:1 до $(3 - 2x):(1 + 2x) \approx 2.6:1.4$ ближе к Ca-кобальтиту.

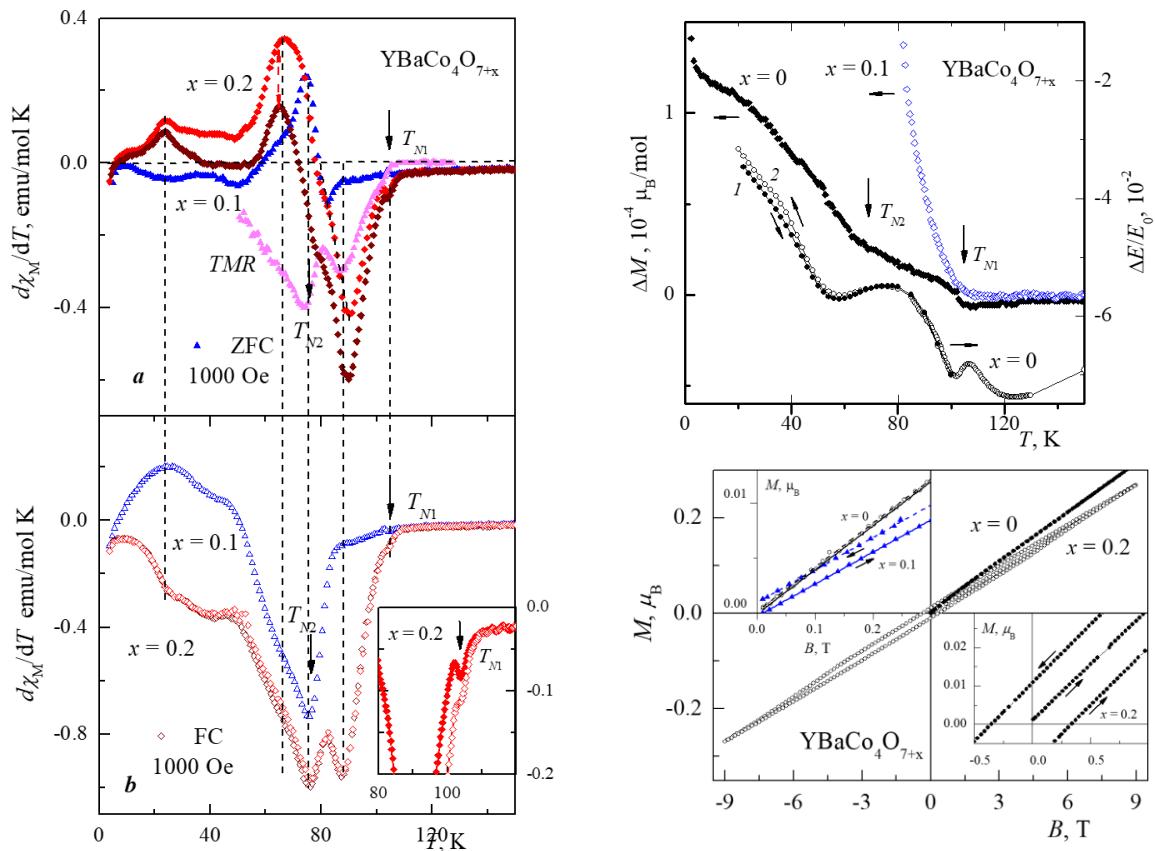


Рисунок 5. (слева) Температурная зависимость производной молярной восприимчивости $d\chi_M(T)/dT$ и производной термоостаточной намагченности $d(TMR)(T)/dT$ для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии в режимах ZFC (верхняя панель) и FC (нижняя панель) [A1]. (справа сверху) Температурная зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0(T)$ (правая ось) и индуцированного полем магнитного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (левая ось) для стехиометрического образца YBaCo_4O_7 [A3]. (справа снизу) Намагченность образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с отклонением от стехиометрии $x = 0$ и 0.2 при $T = 2$ К (вставки - намагченность в слабом магнитном поле) [A1]

Четвертая глава посвящена исследованию взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в серии близких к стехиометрическим образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различной термообработкой: отожженного A , закаленного Q и с дополнительной термообработкой T . Детали рентгеновских измерений параметров решетки для всех исследованных соединений не отличаются от приведенных ниже. Рентгенограмма при

$T = 80$ K описывается с учетом небольшого ромбического искажения структуры. Для исследования параметров искаженной ромбической решетки (метрики решетки) проводились измерения по температуре положения трех пиков: двойного пика $\{(400) + (260)\}$ и рефлекса (004) с брэгговскими углами на CoK_α излучении $2\theta_{400} = 2\theta_1 \approx 69^\circ$, $2\theta_{260} = 2\theta_2 \approx 69^\circ$ и $2\theta_{004} = 2\theta_3 \approx 41^\circ$, соответственно.

Расщепление рефлекса $\{(400) + (260)\}$, которое напрямую дает величину искажения, возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S = 260$ K и уменьшается при понижении температуры до 80 K:

$$\varepsilon_o = (a - b/\sqrt{3})/a = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2); d_{1,2}^{-1} = 2\sin(\theta_{1,2})/\lambda. \quad (1)$$

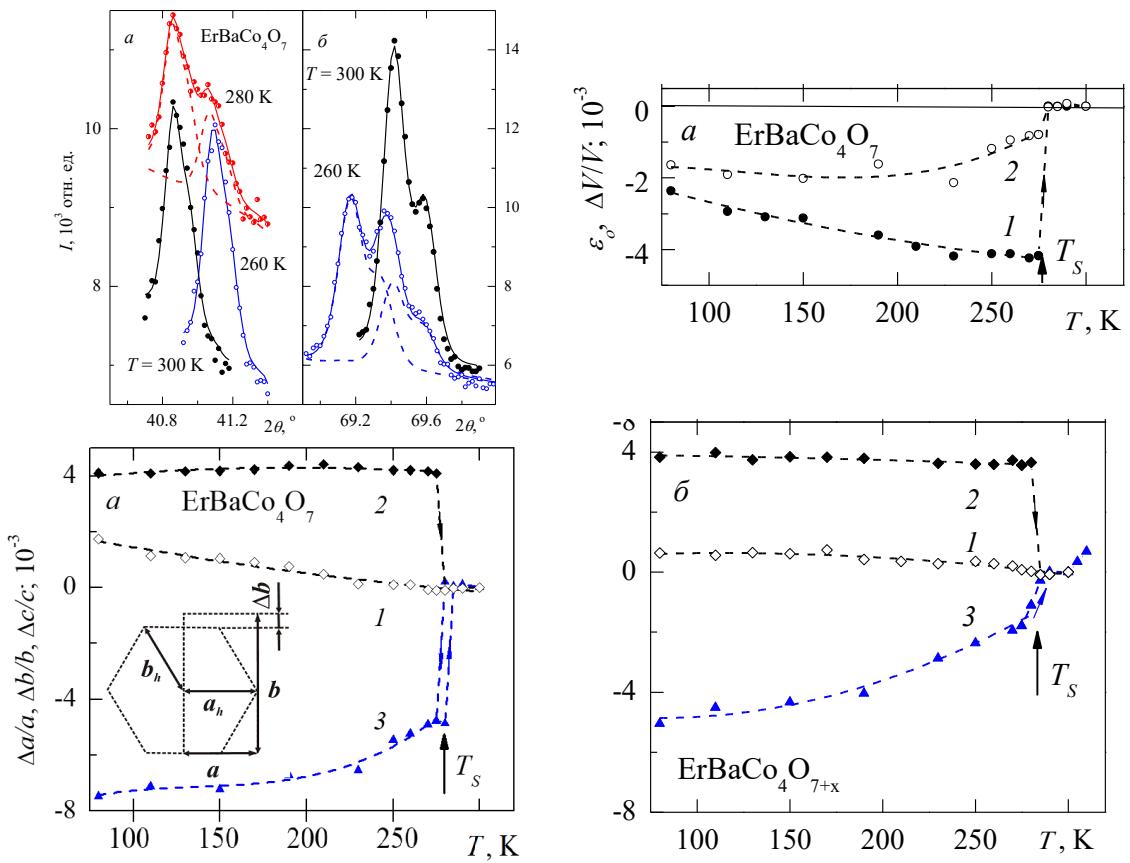


Рисунок. 6. (слева сверху) Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) дифракционные пики (004) (а) и $\{(400) + (260)\}$ (б) на $\text{Co K}_{\alpha 1, \alpha 2}$ излучении стехиометрического A образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в гексагональной ($T = 300$ K), орторомбической ($T = 260$ K; пунктирные кривые – компоненты расщепленного пика) фазах и двухфазном состоянии ($T = 280$ K). (слева снизу) Изменения с температурой параметров решетки (кривые 1 - $\Delta a/a$, 2 - $\Delta b/b$, 3 - $\Delta c/c$), (справа сверху) ромбического искажения ε_o (кривая 1) и объема $\Delta V/V$ (кривая 2) стехиометрического A образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$. (справа снизу) Изменения с температурой параметров решетки (кривые 1 - $\Delta a/a$, 2 - $\Delta b/b$, 3 - $\Delta c/c$) закаленного Q образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ [44]

Профиль рефлекса описывается двумя дублетами с соотношением интенсивностей 2:1 (рис. 6, слева сверху, пунктирные линии). Изменение параметра $\Delta c/c$ с температурой определялось по рефлексу (004) , который остается нерасщепленным при ромбическом искажении решетки. Двойная структура рефлекса в области T_S отражает двухфазное состояние образца, когда в диапазоне ~ 10 K сосуществуют две фазы.

Для стехиометрического образца A при температуре T_S 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 аномалии не обнаруживает; выше T_S в гексагональной фазе параметры a и $b' = b/\sqrt{3}$ совпадают (рис. 6, слева снизу, приведены относительные изменения параметров $\Delta a_i/a_i = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$, $a_{i0} = a_i(T = 300 \text{ K})$; $a_i = a, b, c$). Для закаленного образца Q максимальное изменение параметров $\Delta a/a, \Delta b/b$ и скачок при T_S немного уменьшаются, а для параметра c максимальное изменение и скачок уменьшаются в два раза (рис. 6, справа снизу). Скачки параметров b и c приводят к скачкам ромбического искажения $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ (рис. 6, справа сверху, кривые 1, 2).

С понижением температуры от $T \leq T_S$ изменения параметров приводят к уменьшению ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ в два раза при 80 К. Для закаленного образца Q ромбическое искажение $\varepsilon_o(T) \approx -3.2 \cdot 10^{-3}$ равно среднему значению для отожженного образца A в диапазоне (80 – 280) К и практически не меняется с температурой. Обсуждаются особенности фазовых переходов в образцах A, Q, T с различной термообработкой.

Магнитные свойства Er кобальтита позволяют выявить вклад РЗ подсистемы и ее роль в упорядочении фruстрированной Со-подсистемы. Из сравнения восприимчивостей Er и Y кобальтитов следует, что для образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ вклад в восприимчивость Со-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 (рис. 7, слева сверху). Восприимчивость Er-подсистемы $\chi_{M, \text{Er}}(T) = \chi_{M, \text{Er}114}(T) - \chi_{M, \text{Y}114}(T)$ выше температуры T_S дает оценку эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 9.12 \mu\text{B/mol}$, очень близкую к теоретической величине $\mu_{\text{eff}} = 9.58 \mu\text{B/mol}$ для свободного иона Er. В широком диапазоне температур (100 – 400) К зависимость $\chi_{M, \text{Er}}^{-1}(T)$ почти линейна и заметно отклоняется от линейности только ниже ~ 20 К (рис. 7, слева сверху, нижняя вставка). В области структурного фазового перехода, если вычесть парамагнитный вклад ионов Er, аномалия на кривой $\Delta\chi_M = \chi_{M, \text{Er}114}(T) - \chi_{M, \text{Er}}(T)$ при переходе имеет тот же вид и величину, что и в Y-кобальтите (рис. 7, слева снизу). Намагниченность Er114 в поле $H \sim 2$ Т быстро достигает величины 4 μB и продолжает линейно расти с большой производной (рис. 7, справа сверху, вставка) при дальнейшем повышении поля.

Отклонение восприимчивости от линейности при низких температурах и выход на постоянную величину ниже ~ 5 К свидетельствует о значительных эффектах кристаллического электрического поля (CEF) для ионов Er и о расщеплении нижнего дублета эффективным полем от упорядоченной Со-подсистемы (с дальним или ближним

магнитным порядком). Такое поведение магнитных свойств Er-подсистемы можно ожидать, если за счет CEF в спектре Er иона нижним оказался изолированный дублет, дополнительно расщепленный обменным полем, наведенным упорядоченной Со-подсистемой. Это подтверждено расчетами восприимчивости и намагниченности Er-подсистемы для модельного CEF и обменного поля для Er ионов в октаэдрах.

Вклады в теплоемкость от Er- и Со-подсистем, в отличии от восприимчивости, вообще говоря, могут быть сравнимы (рис. 7, справа снизу). Стехиометрический образец обнаруживает выраженную λ -аномалию при структурном переходе при $T_S = 279.4$ К и слабо выраженную размытую аномалию при магнитном переходе при T_{N1} , в хорошем согласии с нашими результатами по другим свойствам на этом образце.

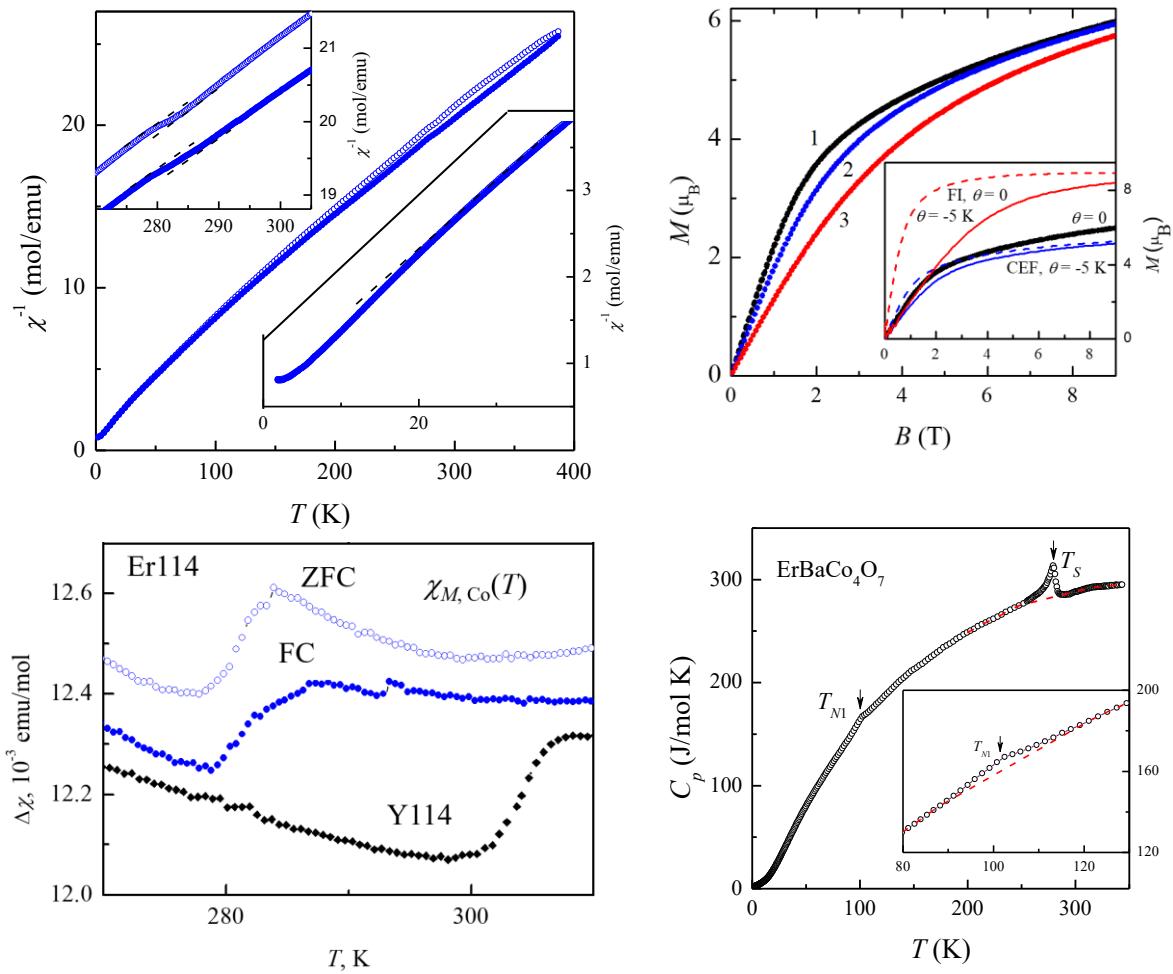


Рисунок. 7. (слева сверху) Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ и (слева снизу) молярной восприимчивости $\Delta\chi_M(T)$ Со-подсистемы после вычитания парамагнитного вклада Er-подсистемы образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы) (для сравнения показана зависимость $\chi_M, \text{Y114}(T)$ образца YBaCo_4O_7). (справа сверху) Экспериментальная (точки; $T = 2$ К - кривая 1, $T = 5$ К - 2, $T = 10$ К - 3) и рассчитанная (линии; свободный Er ион и ион в CEF с $\theta = 0$ и $\theta = -5$ К) намагниченности $M(B)$ образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в статическом поле при низких температурах. (справа снизу) Теплоемкость образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в нулевом поле

Предложена модель, качественно описывающая в целом поведение магнитных и тепловых свойств Er кобальтита. 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.

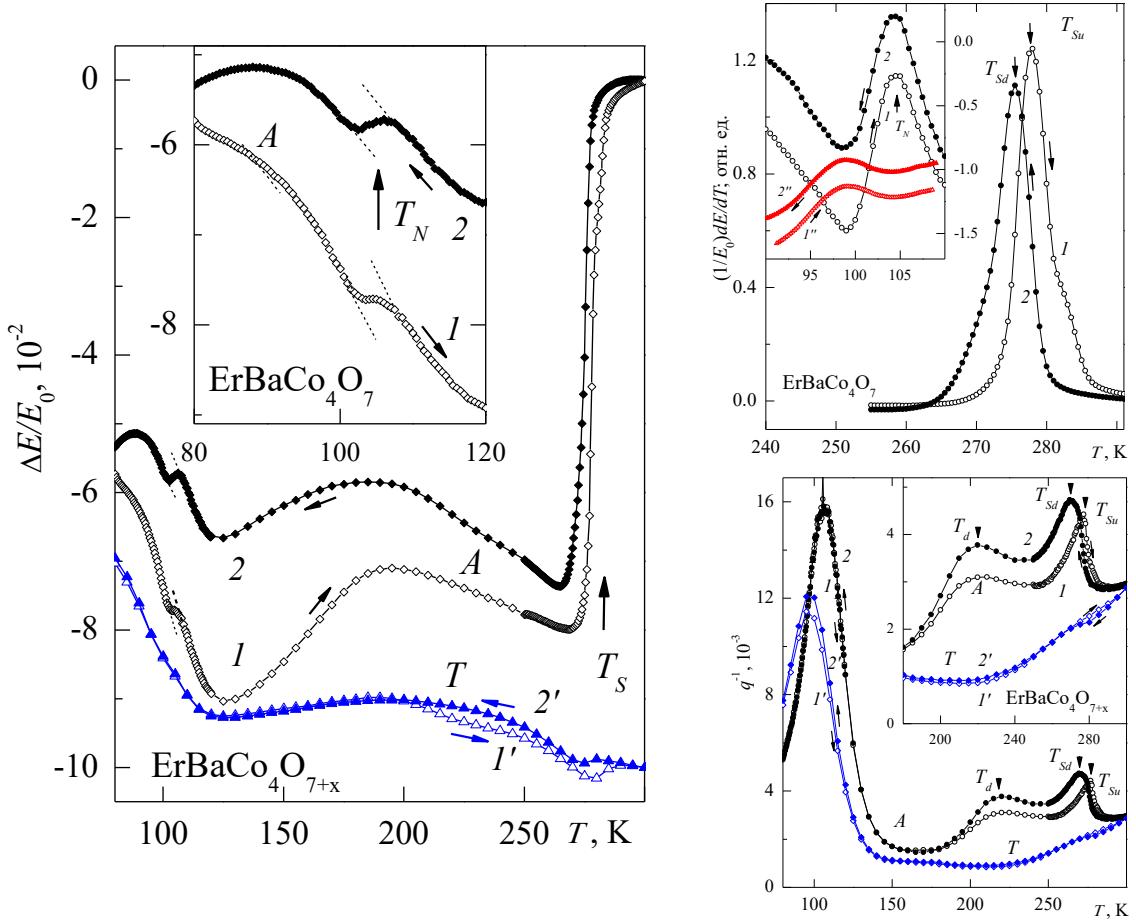


Рисунок. 8. (слева) Температурные зависимости модуля Юнга $\Delta E/E_0$ стехиометрического A и термообработанного T образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [A4], (справа сверху) производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ [A5] и (справа снизу) внутреннего трения $q^{-1}(T)$ [A5] для стехиометрического A и термообработанного T образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки)

Сравнительные исследования модуля Юнга $\Delta E/E_0(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ закаленного Q , отожженного A и термообработанного T образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ позволили выявить влияние на переходы различной термообработки [A4, A5]. Для образца A на зависимости $\Delta E/E_0(T)$ наблюдается резкий скачок $\Delta E/E_0(T) \sim 8 \cdot 10^{-2}$ (рис. 8, слева) или максимум $(1/E_0)dE/dT$ при T_S (рис. 8, справа сверху). На образце T аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_S выражены очень слабо и небольшая дополнительная термообработка (отжиг при $t_{tr} \sim 150^\circ$) значительно “съедает” аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ при T_S (рис. 8, слева, образец T , кривые $1'$, $2'$), тогда как сама температура T_S меняется незначительно. Сделан вывод, что резкое изменение величины скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в образцах Q и T связано с изменением объемной аномалии [A4, A5]. Структурный переход в образце A сопровождается λ -аномалией на зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ при T_S , которая также очень чувствительна к термообработке

образца (рис. 8, справа снизу).

Для отожженного стехиометрического образца A скачок $\delta E(T_N)/E_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$ на кривой $\Delta E(T)/E_0$ (рис. 8, слева, вставка), свидетельствует о магнитном фазовом переходе второго рода при $T_N = 105$ К, близкой к температуре Y-кобальтита. Аномалия модуля Юнга при T_N сопровождается сильным максимумом поглощения на кривой $q^{-1}(T)$ (рис. 8, справа снизу, кривые 1, 2). Для образцов T (рис. 8, справа сверху, вставка, кривые 1'', 2'') аномалия при T_N видна только на производной $(1/E_0)dE/dT$, при этом величина аномалии и характерная температура уменьшаются. Отсутствие этого максимума в сильно разбавленных кобальтитах $RBaCoZn_3O_{7+x}$ подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Со-подсистеме [19]. Таким образом, структура слабо нестехиометрических Er образцов искажена и фрустрации сняты, но при этом обнаруживается тенденция к подавлению магнитного перехода.

Пятая глава посвящена исследованию влияния диамагнитного разбавления Со-подрешетки на величину искажения и изменение характера и температуры структурных и магнитных фазовых переходов в системе $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$). В образцах с различным замещением y характер расщепления рефлек-

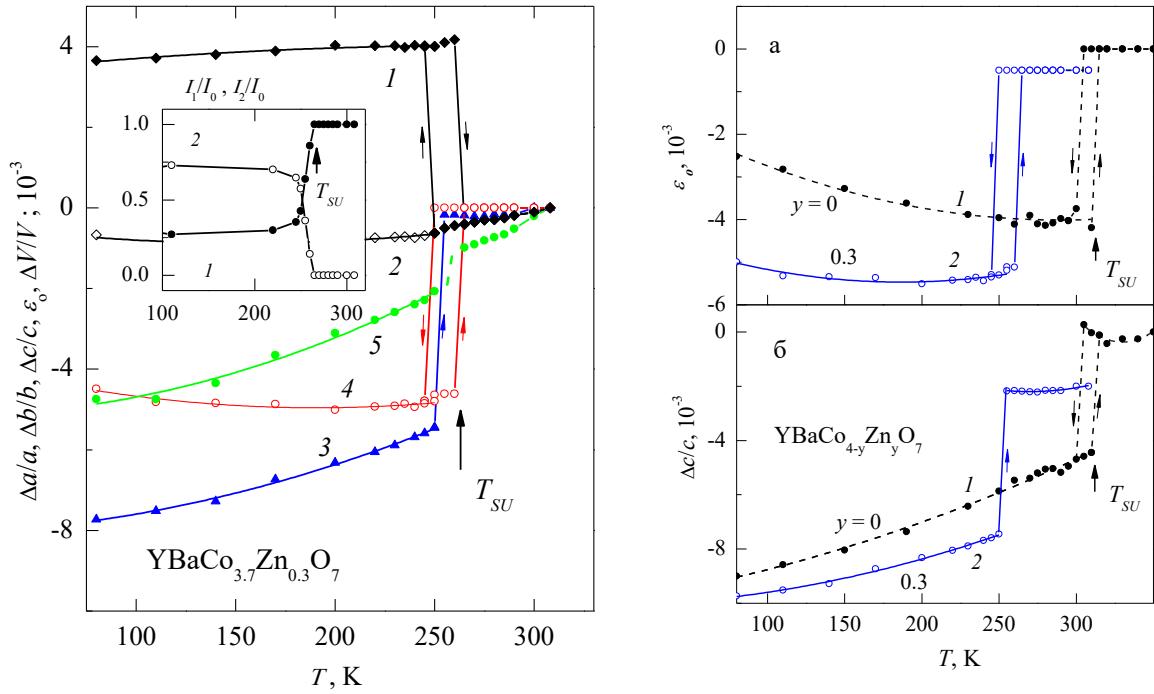


Рисунок. 9. (слева) Относительные изменения параметров решетки и симметричных деформаций (кривые 1 – $\Delta a/a$, 2 – $\Delta b/b$, 3 – $\Delta c/c$, 4 – ε_o , 5 – $\Delta V/V$) с температурой стехиометрического замещенного образца $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с $y = 0.3$ (все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300$ К; вставка – зависимости относительной интенсивности компонент (400) (I_1/I_0 – 1) и (260) (I_2/I_0 – 2) расщепленного пика при фазовом переходе [A2]. (справа) Изменения степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (а) и параметра $\Delta c/c(T)$ (б) с температурой стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ (кривые 1 – $y = 0$, 2 – $y = 0.3$) [A6]

сов при структурном переходе в целом остается одинаковым. Параметры b и c обнаруживают скачки разного знака и разной величины, тогда как параметр a скачка не испытывает (рис. 9, слева). Изменение объема определяется близкими по величине и имеющими разные знаки изменениями параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ (при $\Delta a/a \approx 0$), поэтому скачок объема $\Delta V/V$ при фазовом переходе невелик. Для образца с $y=0$ скачки составляют $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta V/V < -1 \cdot 10^{-3}$ (или $\Delta c/c \approx -4.5 \cdot 10^{-3}$) (рис. 9, справа) и степень ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ уменьшается в два раза с понижением температуры до 80 К (рис. 9, справа, верхняя панель). Отношение интенсивностей компонент расщепленного рефлекса с $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ при переходе свидетельствует о сохранении знака ромбического искажения.

При увеличении замещения y ионами Zn температура T_s уменьшается, а величина скачка ромбической деформации при T_s немного растет и имеет максимальную величину $\varepsilon_o \approx -5 \cdot 10^{-3}$ при $T = 80$ К для образца с $y = 0.3$. Аналогично, величина скачка $\Delta c/c$ при T_s немного растет, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается (рис. 9, справа). Объемная аномалия при фазовом переходе в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ дополнительно измерялась методом тензодатчиков (рис. 2, справа). Фазовый переход в чистом соединении YBaCo_4O_7 сопровождается при охлаждении положительным скачком $\Delta l/l_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$, а объемная аномалия не превышает 10^{-3} . Ниже перехода тепловое расширение имеет дополнительный магнитоупругий вклад, связанный с постепенным развитием ниже T_s ближнего магнитного порядка.

При увеличении разбавления Со-подсистемы минимумы на кривых $\Delta E(T)/E_0$ уменьшаются и смещаются в область более низких температур, (рис. 10, слева), а λ -аномалия на кривой $q^{-1}(T)$ при T_s для образца с $y = 0.1$ превращается в ступеньку для образцов с $y = 0.2, 0.3$ (рис. 10, справа). Для закаленных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ в области перехода аномалий на кривых $q^{-1}(T)$, также как и на кривых $\Delta E(T)/E_0$, не наблюдается (рис. 10, справа, кривые A и Q и на вставке), видны только небольшие петли гистерезиса. Но после отжига проявляются отчетливые минимумы и петли гистерезиса.

Обнаружено, что 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 [A4, A5]. Искажение кристаллической структуры в стехиометрических разбавленных образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ способствует установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме ниже T_s . Для образца с минимальным разбавлением $y = 0.1$ аномалия $\Delta E(T)/E_0$ при температуре T_{N1} смещается вниз и уменьшается по величине (рис. 10, слева).

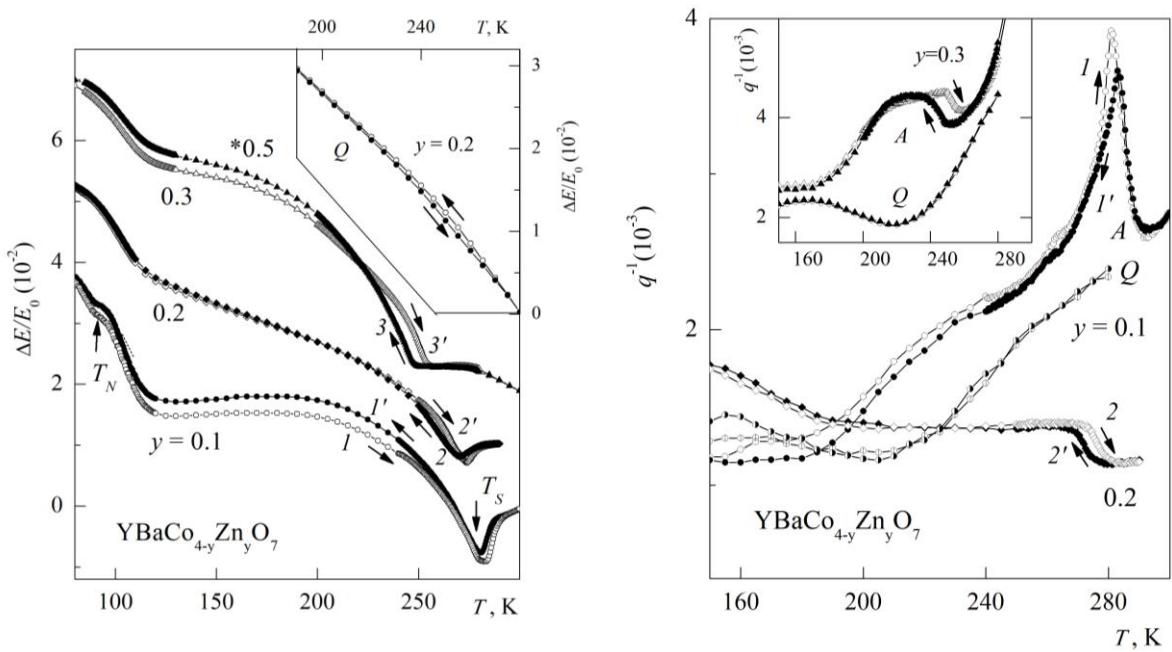


Рисунок. 10. (слева) Температурные зависимости модуля Юнга $\Delta E/E_0$ и (справа) коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 – $y = 0.1$, 2 – $y = 0.2$, 3 – $y = 0.3$) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; вставка – зависимость $\Delta E/E_0$ в области структурного перехода для закаленного образца Q с $y = 0.2$) (справа; вставка - сравнение зависимостей $q^{-1}(T)$ для закаленного и отожженного образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с разбавлением $y = 0.3$) [A6]

Шестая глава посвящена исследованию взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в кобальтитах $RBaCo_4O_7$ с магнитными РЗ ионами $R = Dy, Tm, Yb, Lu$. Выявлено заметное отличие в поведении двух близких серий $YBaCo_4O_{7+x}$ и $DyBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии. Для стехиометрического искаженного образца $DyBaCo_4O_7$ аномалия при $T_{N1} \approx 105$ К на зависимости $\Delta E/E(T)$ уже выражена слабо и пропадает при незначительном отклонении от стехиометрии [A7]. Обнаружено, что в зависимости от условий синтеза и дополнительной термообработки образцы при комнатной температуре могут иметь небольшое ромбическое искажение $\varepsilon_0 = -4.14 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0$), оставаться гексагональными вплоть до гелиевых температур ($x = 0.1$) или обнаруживать расслоение на две фазы с близкими значениями x ($x = "0.2"$ и закаленный образец).

Исследования магнитных свойств $DyBaCo_4O_{7+x}$ показывают, что РЗ подсистема остается парамагнитной и вклад от нее более чем на порядок превышает вклад от Co-подсистемы с сильными AF взаимодействиями. В области температур (90 - 170) К зависимости $\chi_{ac}^{-1}(T)$ для образцов с $x = 0$ (светлые точки) и $x = 0.1$ (темные точки) образцов выше 150 К следуют закону Кюри-Вейсса, что дает близкие значения парамагнитной температуры $\theta = -14.4, -16.7$ К и эффективного момента $\mu_{eff} = 10.9, 11.1 \mu_B$ для соединений, соответственно (рис. 11, слева). На зависимости $\chi_{ac}^{-1}(T)$ для образцов $DyBaCo_4O_{7+x}$ с $x = 0$ и с $x = 0.1$ не обнаруживается аномалия,

соответствующей упорядочению в Со-подсистеме при $T_{N1} \sim 105$ К. Для нестехиометрического образца видна выраженная аномалия на кривых действительной $\chi_{ac}(T)$ и минимой восприимчивости $\chi_{ac}''(T)$ при $T_{N2} \sim 70$ К, совпадающей с температурой спин-переориентационного перехода в YBaCo_4O_7 (рис. 4, слева). Похожие аномалии восприимчивости наблюдались ранее при исследовании смешанной системы $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_4\text{O}_7$ [20].

В соединении $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ при температуре 80 К в поле 300 кОе намагниченность достигает $\sim 6 \mu\text{в}$, что более чем на порядок превышает вклад Со-подсистемы (рис. 11, справа) и уменьшается приблизительно в 3 раза при повышении температуры до 260 К. Зависимости $M(H)$ в области температур ~ 80 К достаточно хорошо описываются функцией Бриллюэна:

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

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

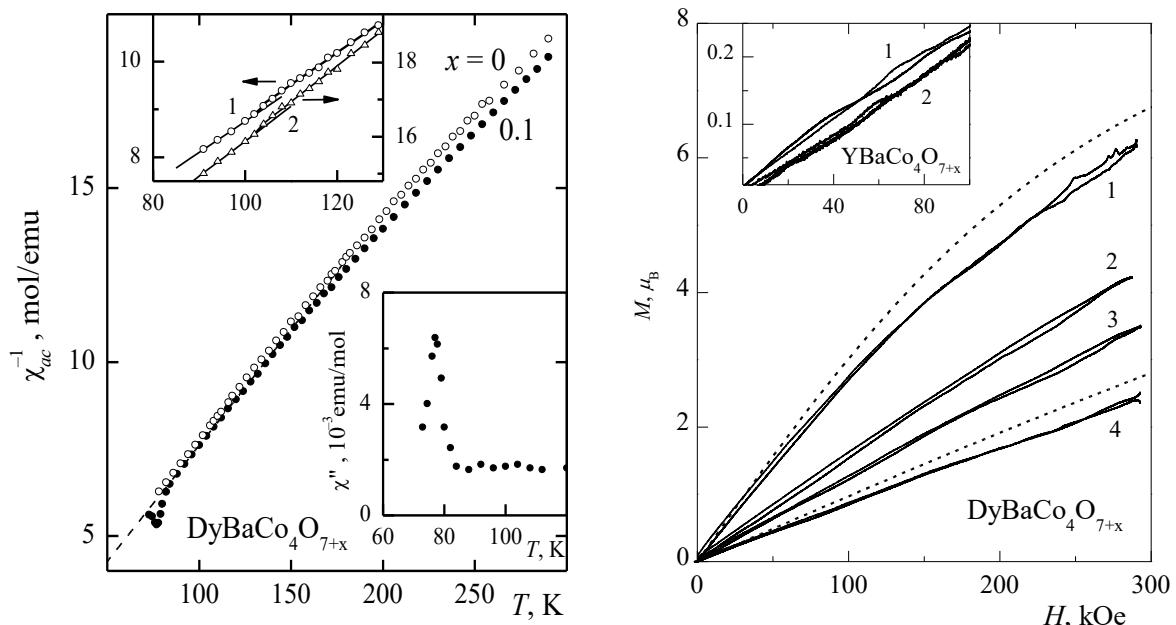


Рисунок. 11. (слева) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ_{ac}^{-1} отожженного стехиометрического ($x = 0$, светлые точки) и нестехиометрического ($x = 0.1$, темные точки) образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (нижняя вставка - минимая восприимчивость образца с $x = 0.1$). (справа) Намагниченность закаленного нестехиометрического образца $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при различных температурах (кривая 1 – $T = 80$ К, 2 – 110 К, 3 – 160 К, 4 – 260 К; пунктирные кривые – расчет по функции Бриллюэна) (вставка - намагниченность закаленного нестехиометрического образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при разных температурах: кривая 1 – 80 К, 2 – 160 К) [A8]

В соединениях $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с магнитными РЗ ионами доминирующим является взаимодействие в кобальтовой подсистеме, (величина обменных интегралов при замене Y на магнитный ион Dy меняется, по-видимому, не сильно). Однако вклад в магнитный момент от РЗ подсистемы почти на порядок превышает вклад от Со-подсистемы. Поэтому отчетливую аномалию можно ожидать только, если при упорядочении возникает заметное эффективное поле на ионе Dy от Со-подсистемы. Это эффективное поле кроме обменного параметра $J_{\text{Co}-\text{R}}$ может также зависеть от магнитной структуры Со-подсистемы, которая может меняться, например, за счет магнитной анизотропии.

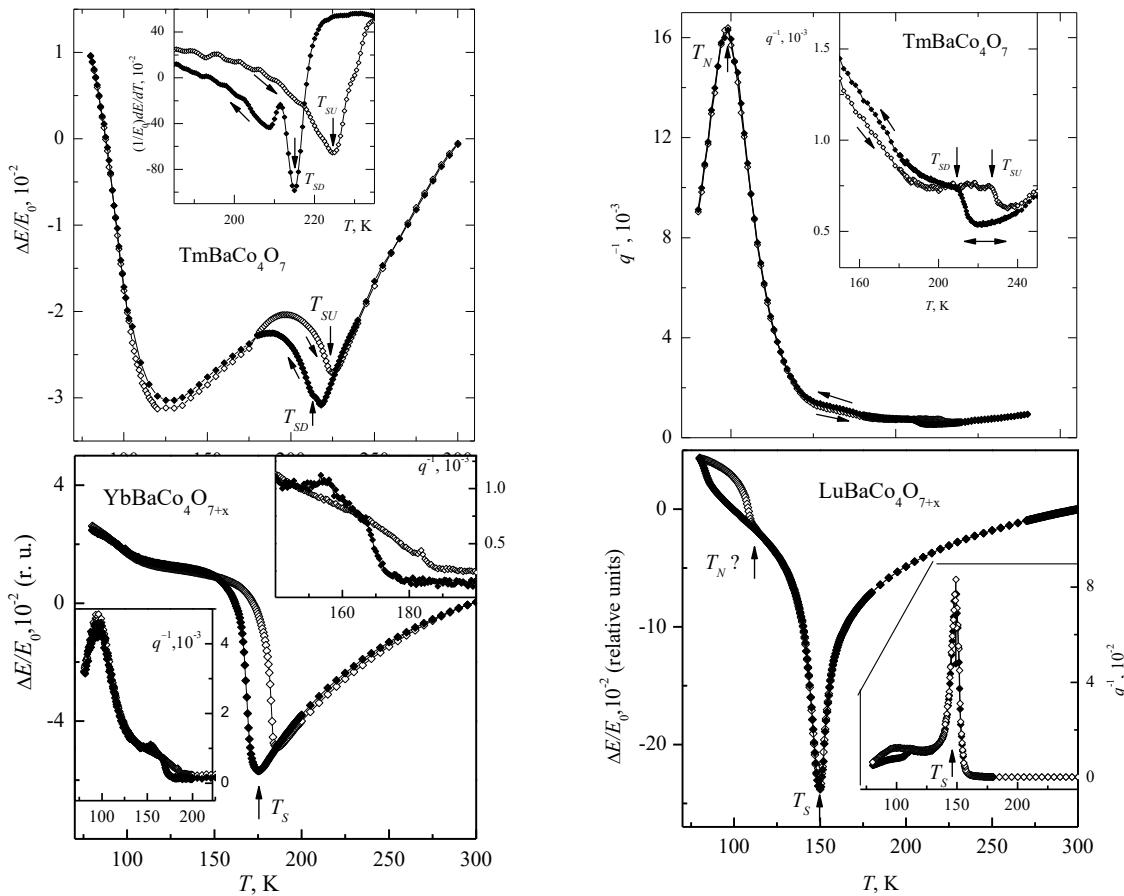


Рисунок. 12. (сверху слева) Температурная зависимость модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и (сверху справа) внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для закаленного образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$. (снизу слева) Температурная зависимость модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для закаленных образцов $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и (снизу справа) $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Кривые отображены при нагреве (светлые точки) и охлаждении (тёмные точки)

Согласно нашим данным, характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ зависят также от величины и знака магнитной анизотропии РЗ подсистемы. Рентгеновские исследования метрики решетки при структурном переходе в близких к стехиометрическим кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x \approx 0$) с ионами Tm, Yb, Lu, полученных закалкой от $900 - 950$ °C, обнаруживают некоторые отличия. Для Тм кобальтита изменение метрики такое же, как и для Y- и Er-

аналогов (подробно описано в главе 4): параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины, что приводит к скачку объема $\Delta V/V < -1 \cdot 10^{-3}$ и изменению отношения c/a_{av} для структуры. Для Yb- и Lu-кобальтитов скачки параметров b и c уменьшаются по величине, но появляется скачок параметра $\Delta a/a \sim -2 \cdot 10^{-3}$. При этом ромбическое искажение $\varepsilon_o \approx -(5 - 4) \cdot 10^{-3}$ имеет сравнимую величину, остается постоянным при увеличении температуры и пропадает скачком при переходе. Это приводит к тому, что для Lu-кобальтита скачок объема $\Delta V/V$ с точностью наших измерений отсутствует.

Структурный переход в закаленных образцах кобальтитов с ионами Tm, Yb, Lu обуславливает смягчение модуля Юнга при понижении температуры и аномалии на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в районе температуры перехода T_s (рис. 12, слева и справа снизу) [A9]. Величина смягчения модуля в интервале (300 - T_s) монотонно увеличивается от Tm- к Lu-кобальтиту, достигая для последнего члена ряда максимальной величины $\Delta E(T)/E_0 \sim 25 \cdot 10^{-2}$. Для LuBaCo₄O₇, в отличии от других кобальтитов, гистерезиса на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в области структурного перехода практически не наблюдается (рис. 12, справа снизу). Однако виден резкий рост модуля и значительный гистерезис в области предполагаемого магнитного перехода $T \sim 110$ К в Со-подсистеме. Эта особенность коррелирует с сильным максимумом внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (рис. 12, справа снизу, вставка).

На зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ исследуемых образцов наблюдаются максимумы в области структурного перехода T_s и при температуре $T \sim 100$ К (рис. 12, снизу на вставках и справа сверху). Величины этих максимумов могут существенно меняться в зависимости от технологии приготовления образцов и дополнительной термообработки. Для отожженных стехиометрических образцов, как правило, максимумы при температуре перехода T_s более резкие и имеют вид λ -аномалии (могут выродиться в ступеньки), а релаксационный максимум при $T \sim 100$ К заметно больше по величине. Именно такая ситуация имеет место для стехиометрических отожженных образцах ErBaCo₄O₇ и TmBaCo₄O₇. Для образца LuBaCo₄O₇ на кривой $q^{-1}(T)$ в области перехода T_s наблюдается характерная λ -аномалия без гистерезиса, тогда как для YbBaCo₄O₇ размытый максимум имеет почти на два порядка меньшую величину, двойную структуру и значительный гистерезис. Релаксационный максимумы при $T \sim 100$ К для YbBaCo₄O₇ имеет типичные вид и величину, тогда как для LuBaCo₄O₇ обнаруживает сложную структуру и значительный гистерезис. Таким образом, из всей серии РЗ кобальтитов упругие свойства LuBaCo₄O₇ демонстрируют качественно иное поведение и свидетельствуют о структурном переходе второго рода.

Детальные исследования кобальтитов с ионами Tm, Yb, Lu не обнаруживают

аномалии на температурной зависимости модуля Юнга в районе $T_N \sim 100$ К, где ожидается магнитное упорядочение в Со-подсистеме. Однако для этих образцов RBaCo_4O_7 имеется довольно большой температурный ход $\Delta E(T)/E_0 \approx (4 - 6) \cdot 10^{-2}$ в интервале 80 – 120 К, на фоне которого трудно зарегистрировать небольшую аномалию $\delta E(T_N)/E_0 < 10^{-2}$. Сильный пик поглощения при $T \sim 100$ К на зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ является, по-видимому, признаком развитого ближнего порядка.

Для стехиометрических искаженных кобальтитов RBaCo_4O_7 с ионами Y, Er [15, A5] схожесть упругих аномалий позволяет предположить, что магнитное поведение их Со-подсистемы одинаково. Величина скачка в области T_{N1} несколько варьируется для стехиометрических РЗ кобальтитов этой группы, а для нестехиометрических соединений скачки размываются и уменьшаются по величине. Наоборот, в кобальтитах с ионами Tm, Yb, Lu дальний магнитный порядок, по-видимому, не устанавливается и можно предполагать только наличие развитого ближнего порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ($\text{R} = \text{Dy, Tm, Yb, Lu}$). 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 накислораживания 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 $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Y, Dy}$) с различным отклонением от стехиометрии x имеют небольшое ромбическое искажение $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$ ($x < 0.1$), остаются гексагональными вплоть до гелиевых температур ($x > 0.1$) или обнаруживают расслоение на две фазы с близкими значениями x ($x > 0.2$, закаленный образец), что обуславливает различное магнитное поведение фruстрированной Со 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 и магнитоупругих свойствах, а также на термоостаточной намагниченности TMR (наведенном магнитном моменте $M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$). Поведение магнитной восприимчивости системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ качественно отличается от того, что наблюдается как фазовых переходов с дальним магнитным порядком, так и для спиновых стекол в 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} μB , соответственно.
5. В стехиометрическом кобальтите $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ характер и величина искажения структуры сохраняются, поведение Со-подсистемы остается подобным Y-аналогу и дальний магнитный порядок дополнительно не подавляется. При этом поведение РЗ подсистемы определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от упорядоченной Со-подсистемы.
6. Разбавление фruстрированной Со-подсистемы в серии слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ мало меняет величину ромбического искажения $\varepsilon_0 \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$, но приводит к

понижению температуры структурного T_S и магнитного T_{N1} переходов. Из-за дополнительного беспорядка в фрустрированной подсистеме фазовые переходы размыты для закаленных образцов, но отчетливо проявляются на образцах после отжига.

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] 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 (Импакт-фактор 3,0 (JIF). Объем 0,6 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: PYVZSF)

[A2] 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 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,5 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: QMBWWM;

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 // Physics of the Solid State. – 2022. – v. 64. – №. 11. – p. 1766 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,5 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: HEXNLX)

[A3] 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 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: GEYXWK);

Kazei Z. A., Markina M. M., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) System: From Antiferromagnetism to Ferromagnetism // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2023. – v. 137. – №. 1. – pp. 89-94 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: VKKPTA)

[A4] 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 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,6 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: HOVHHX);

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 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,6 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: ZQJLRM).

[A5] 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 (Импакт-фактор 1,3 (JIF). Объем 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: BNTSBE);

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. – p. 180-185 (Импакт-фактор 1,3 (JIF). Объем 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: DYXSAW).

[A6] Казей З.А., Снегирев В.В., **Столяренко М.С.**, Редчиц П.Е. Структурные переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ при разбавлении Co-подсистемы // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 162. – №. 5. – С. 767-777 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,7 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: LBCBMR);

Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.**, Redchits P. E. Structural Transitions in Frustrated $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ Cobaltites with a Diluted Co Subsystem // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2022. – v. 135. – №. 5. – pp. 742-751 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,7 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: TRZEPM).

[A7] Казей З.А., Снегирев В.В., **Столяренко М.С.** Сравнительные исследования фрустрированных кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с небольших отклонением от стехиометрии по кислороду ($x \leq 0.2$) // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 158. – №. 3. – С. 492-503 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: CFJWYE);

Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Comparative Studies of Frustrated Cobaltites $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ and $\text{DyBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ with Small Oxygen Nonstoichiometry ($x \leq 0.2$) // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2020. – v. 131. – №. 3. – pp. 437-446 (Импакт-фактор 0,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: LDYTUR).

[A8] 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 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: OHQENP);

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 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: NKSBCP).

[A9] 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 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: QCERCI);

Kazei Z. A., Snegirev V. V., **Stolyarenko M. S.** Phase transitions in frustrated cobaltite $TmBaCo_4O_7$ // Physics of the Solid State. – 2023. – v. 65. – №. 9. – p. 1520 (Импакт-фактор 1,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: QCERCI).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Schweika W., Valldor M., Lemmens P. Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet // Physical review letters. – 2007. – Т. 98. – №. 6. – С. 067201.
4. Townsend M. G., Longworth G., Roudaut E. Triangular-spin, kagome plane in jarosites // Physical Review B. – 1986. – Т. 33. – №. 7. – С. 4919.
5. 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.
6. Wills A. S. Long-range ordering and representational analysis of the jarosites // Physical Review B. – 2001. – Т. 63. – №. 6. – С. 064430.

7. 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.
8. Inami T., Nishiyama M., Maegawa S., Oka Y. Magnetic structure of the kagomé lattice antiferromagnet potassium jarosite $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ // Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 18. – С. 12181.
9. Kozeeva L. P., Kameneva M. Y., Lavrov A. N., Poderezskaya N. V. Synthesis and oxygenation behavior of $RBaCo_4O_{7+\delta}$ ($R = Y, Dy, Lu$) // Inorganic Materials. – 2013. – Т. 49. – С. 626-631.
10. Markina M., Vasiliev A., Nakayama N., Mizota T., Yeda Y. Structural and magnetic phase transitions of kagome-like compounds $REBaCo_4O_7$ ($RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – В. 322. – №. 9-12. – Р. 1249-1250.
11. Moessner R., Ramirez A. P. Geometrical frustration // Physics Today. – 2006. – Т. 59. – №. 2. – С. 24-29.
12. Муртазаев А. К., Рамазанов М. К., Абуев Я. К., Бадиев М. К. Исследование критических свойств фruстрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 5. – С. 1004.
13. 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.
14. Valldor M. Syntheses and structures of compounds with $YBaCo_4O_7$ -type structure // Solid State Sciences. – 2004. – Т. 6. – №. 3. – С. 251-266.
15. 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 $YBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 153. – №. 5. – С. 782-793.
16. 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.
17. 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. – В. 83. – №. 9. – Р. 094412.

18. 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. – Т. 87. – №. 6. – С. 064419.
19. Казей З. А., Снегирев В. В., Козеева Л. П., Каменева М. Ю. Влияние разбавления в кобальтовой подсистеме на фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах $\text{RBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Dy} - \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}$) // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 149. – №. 1. – С. 155-164.
20. 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. – Т. 28. – №. 48. – С. 486001.