

# СИСТЕМА $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ( $x = 0, 0.1$ ): ОТ АНТИФЕРРО- К ФЕРРОМАГНЕТИЗМУ

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

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

Поступила в редакцию 30 января 2023 г.,  
после переработки 30 января 2023 г.  
Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Экспериментально исследована модификация магнитных и упругих свойств серии кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1$ ) при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии  $x$ . Отмечается нетривиальное поведение магнитных свойств стехиометрического  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , которое не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком. Только индуцированный внешним магнитным полем момент  $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$  (аналог термоостаточной намагниченности) обнаруживает аномалии при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  магнитных фазовых переходов, совпадающих с аномалиями модуля Юнга, тогда как на кривых магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC фазовые переходы практически не проявляются. При небольшом отклонении  $x = 0.1$  от стехиометрии индуцированный момент  $\Delta M$  возрастает на порядок, а на кривых намагничивания появляется остаточный ферромагнитный момент порядка  $10^{-3} \mu_B$ . Обсуждаются два сценария магнитного поведения кобальтовой подсистемы, обусловленные увеличением доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Отмечается, что эволюция магнитных свойств кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y-кобальтита к Ca-аналогу.

DOI: 10.31857/S004445102307009X  
EDN:GEYXWK

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Геометрически фрустрированные системы остаются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований последних лет [1, 2]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой КагOME и структурой пирохлора, которые имеют неупорядоченные основные состояния [3, 4]. Было показано, что в этих системах различные слабые возмущения, такие как небольшие искажения структуры, взаимодействие со вторыми соседями, магнитная анизотропия и др., могут снимать или уменьшать вырождение основного состояния и благоприятствовать возникновению дальнего магнитного порядка.

Слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , (где Ln = Y, Ca или редкоземельный ион), одновременно имеющие в структуре чередующиеся треугольные слои и слои КагOME, демонстрируют необычное маг-

нитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [5–10]. Слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  образуются с тяжелыми редкоземельными (РЗ) ионами, начиная с Tb, а также с немагнитными ионами Y, Ca. Стехиометрические соединения с трехвалентным ионом  $\text{Ln}^{3+}$  содержат ионы кобальта смешанной валентности  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ,  $S = 3/2$ ) и  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ,  $S = 2$ ) в соотношении 3:1, которые распределены в структуре неупорядоченно по тетраэдрическим позициям двух типов. Соотношение разновалентных ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ , а также изменением содержания кислорода ( $7 + x$ ).

Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной  $P6_3mc$  (или тригональной  $P31c$ ) пространственной группой [11–15]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры  $\text{CoO}_4$ , объединенные общими углами, образуют упакованные периодически вдоль оси с треугольные слои и слои

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

Кагоме. 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 [16]. Небольшое искажение структуры в стехиометрических кобальтатах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Co-подсистеме ниже температуры  $T_S$  структурного перехода [17, 18].

Y-кобальтит, содержащий магнитные ионы одного типа, испытывает структурный переход при  $T_S = 313\text{ K}$ , приводящий к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа  $Pbn2_1$ ,  $a_o \approx a_h$ ;  $b_o \approx \sqrt{3}a_h$ ), и сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Согласно нейтронным данным, ниже структурного перехода в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  наблюдается сначала появление ближнего магнитного порядка, а затем трехмерного антиферромагнитного упорядочения в Co-подсистеме при  $T_N \approx 110\text{ K}$  с понижением симметрии до моноклинной  $P112_1$  [5, 16, 19]. При дальнейшем понижении температуры наблюдаются еще один магнитный фазовый переход при  $T_{N2} \sim 70\text{ K}$  [20], который обусловлен спиновой переориентацией в Co-подсистеме [16]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры  $\theta_{CW} = -508\text{ K}$  и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [5, 16].

Для кобальтитов с магнитными R3-ионами температура структурного перехода  $T_S$  монотонно понижается при уменьшении радиуса R3-иона [21–24]. Соединение  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ , также содержащее только один тип магнитных ионов, сразу кристаллизуется в ромбической фазе  $Pbn2_1$ , и искажение структуры для него является наибольшим в семействе кобальтитов [8]. Замена ионов  $\text{Y}^{3+}$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к изменению соотношения разновалентных ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в кобальтовой подсистеме и кардинальному изменению свойств  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  [5]. Несмотря на то, что кристаллические структуры двух кобальтитов с диамагнитными ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и иттрия  $\text{Y}^{3+}$  ниже температуры  $280\text{ K}$  подобны, их магнитное поведение существенно различается. Искажение структуры  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ , в большей степени снимая фрустрацию, способствует развитию ниже  $T_C = 64\text{ K}$  дальнего порядка с ферромагнитной компонентой (магнитные моменты кобальта ориентированы неколлинеарно). Кроме сня-

тия геометрических фрустраций на это оказывает влияние изменение соотношения между разновалентными катионами  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , а также, согласно экспериментам по нейтронной дифракции, зарядовое упорядочение разновалентных ионов кобальта с предпочтением ионов  $\text{Co}^{2+}$  к тетраэдрическим позициям Co2 и Co3 в слоях Кагоме [8].

В литературе отсутствуют систематические исследования влияния небольшого отклонения от стехиометрии на структурные, магнитные, упругие, транспортные и другие свойства семейства  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . Характер изменения параметров решетки при структурном переходе, а также изменение температуры перехода и величины искажения при различных замещениях в Co- и R3-подрешетках или отклонении от стехиометрии изучены в работах [25–27]. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Co-подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [28].

Для кобальтита  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  информация о характере и температурах магнитных переходов по различным физическим свойствам весьма противоречива. Опубликованные результаты демонстрируют «завидное разнообразие» даже обычных магнитных свойств, связанное, на наш взгляд, с различным избытком  $x$  кислорода и его неоднородным распределением по объему исследуемых образцов. Кроме того, возникновение дальнего магнитного порядка в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  при  $T_{N1} \approx 105\text{ K}$  и его изменение при  $T_{N2} \approx 70\text{ K}$  практически не проявляется на магнитной восприимчивости. Это не согласуется с общепринятыми представлениями о магнитных переходах ни в фрустрированных/низкоразмерных магнетиках, ни в спиновых стеклах. Целью настоящей работы было исследование характера и особенностей магнитных переходов в серии слоистых кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1$ ) при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии одновременно по магнитным и упругим свойствам.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования магнитных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1$ ), синтезированных по керамической технологии. Синтез проводился в три стадии: при температурах  $900, 1000$  и  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  с закалкой в конце отжига и промежуточным перетиранием (см. детали в [29]). На окончательном этапе спрессованные таблетки отжигались при темпера-

туре 1100 °С в течение 50–70 часов и охлаждались в выключенной печи до комнатной температуры или закаливались от 900–950 °С. Содержание кислорода в керамиках после отжига отличалось от 7.0, и для получения стехиометрических однородных образцов с  $x \approx 0$  проводился отжиг в вакууме при температуре 500 °С [29, 30]. После отжига в вакууме образцы имели небольшой дефицит по кислороду, но величина отклонения  $x$  заметно уменьшалась. Для увеличения содержания кислорода проводились дополнительные отжики в кислороде или на воздухе, а изменение кислородного индекса на начальном этапе контролировалось с точностью  $\pm 0.01$  по изменению массы образца. Отожженные образцы являются, на наш взгляд, более равновесными по распределению нестехиометрического кислорода. Структурные и магнитные переходы на таких образцах, как показывают исследования, являются более резкими.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [31] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [26]). Восстановление высоковалентных ионов  $\text{Co}^{3+}$  образца до ионов  $\text{Co}^{2+}$  приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , дозируемым электронной поршневой бюреткой. Точка эквивалентности определялась по скачку потенциала в процессе химической реакции при измерении ЭДС обратимого гальванического элемента. Относительная ошибка определения отклонения кислорода  $x$  от стехиометрии составляет около 1.5 %.

Температурные и полевые зависимости магнитного момента  $M$  были исследованы при помощи вибрационного магнитометра системы измерений физических свойств твердых тел PPMS-9, Quantum Design. Эксперименты проводились в интервале температур (2–320) К в полях от 0.1 кЭ до 90 кЭ в режиме непрерывной развертки температуры со скоростью 1 К/мин при постоянном поле или в режиме изменяющегося со скоростью 100 Э/с магнитного поля при постоянной температуре. Температурные зависимости  $M(T)$  были исследованы при повышении температуры в двух режимах: предварительное охлаждение без поля (ZFC) или в поле 1 кЭ (FC). Дополнительные исследования  $M(T)$  были проведены в интервале (150–390) К на СКВИД-магнитометре MPMS-7T, Quantum Design в тех же режимах). Модуль Юнга  $E$  измерялся методом составного резонатора на частоте около 100 кГц

в режиме стационарного состояния (точность измерения температуры  $\pm 0.03$  К) в интервале температур (80–300) К на оригинальной автоматизированной установке (более подробное описание см. в [24]).

Дополнительно были выполнены измерения намагниченности индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 кЭ (время возрастания поля в импульсе составляло около 3 мс). В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись интегрированных сигналов с измерительной  $M(t)$  и полевой  $H(t)$  катушек. Программная обработка экспериментальных данных с учетом сигнала раскомпенсации измерительной катушки, который записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца, позволяла получить сглаженные функции намагниченности  $M(H)$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Магнитные и упругие свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

На рис. 1 приведены кривые  $\chi_M(T)$  молярной магнитной восприимчивости в поле  $H = 1$  кЭ для образцов с  $x = 0$  и 0.1, полученные на отогреве в режимах ZFC и FC. Для образца с  $x = 0$  восприимчивость скачком уменьшается ниже температуры структурного перехода  $T_S = 305$  К за счет изменения спектра и волновых функций ионов Co при искажении структуры. В области низких температур на кривых  $\chi_M(T)$  виден широкий максимум, который не характерен для установления дальнего магнитного порядка. При этом кривые не обнаруживают отчетливых аномалий, связанных с магнитными переходами при  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ , наблюдаемых ранее, например, в нейтронных экспериментах [16, 19]. Кривые ZFC и FC совпадают при  $T \geq 105$  К и начинают расходиться ниже этой температуры, однако, ход кривых остается одинаковым, и они идут практически параллельно. Это поведение качественно отличается от того, что наблюдается для спиновых стекол в режимах ZFC и FC. Ниже температуры 10 К кривые  $\chi_M(T)$  в двух режимах обнаруживают заметный и сравнимый парамагнитный вклад.

При небольшом отклонении от стехиометрии в образце с  $x = 0.1$  структурный переход пропадает, а восприимчивость выше 100 К заметно уменьшается по абсолютной величине. При этом появляется острый максимум при  $T = 78$  К, имеющий вид, характерный для перехода парамагнетик–ферромагнетик. Парамагнитный вклад при низких температурах также становится меньше.

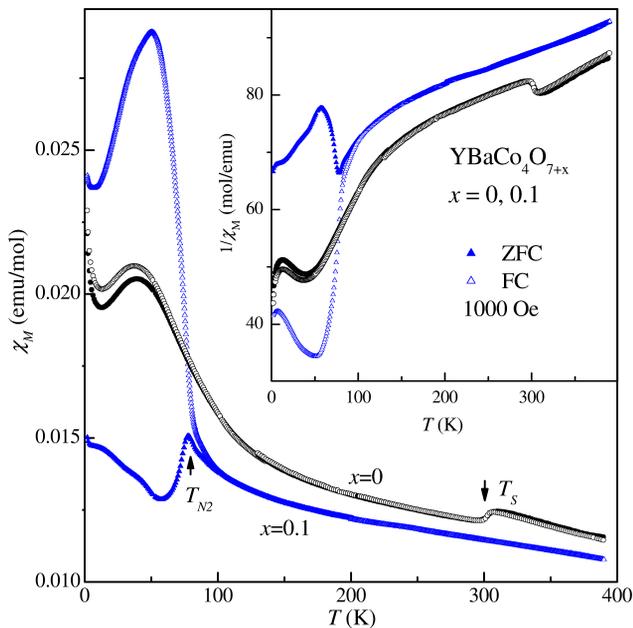


Рис. 1. Температурная зависимость молярной восприимчивости  $\chi_M(T)$  и обратной молярной восприимчивости  $\chi_M^{-1}(T)$  (вставка) для образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с различным отклонением  $x$  от стехиометрии в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы)

Сравнение кривых  $\chi_M^{-1}(T)$  обратной магнитной восприимчивости для образцов с  $x = 0$  и  $0.1$  в режиме ZFC и FC приведено на вставке рис. 1. Для стехиометрического образца выше температуры  $T_S$  восприимчивость следует обобщенному закону Кюри–Вейсса с параметрами:  $\chi_0 = (3.77 \pm 0.4) \times 10^{-3}$  ед. СГСМ/моль,  $C = (5.94 \pm 0.6)$  ед. СГСМ·К/моль,  $\theta = -(335 \pm 45)$  К. Наши результаты удовлетворительно совпадают с данными [5]. Следует отметить, что оценка эффективного магнитного момента на формульную единицу  $\mu_{eff} = 6.9 \mu_B$ , полученная из наших расчетов, оказывается существенно заниженной по сравнению с теоретической оценкой  $\mu_{eff} = 8.3 \mu_B$  в предположении, что  $g$ -фактор ионов кобальта  $g = 2.0$ . Оценка величины температурно-независящего вклада  $\chi_0$  оказывается положительной и на порядок большей, чем диамагнитный вклад матрицы  $\chi_{dia} = -1.68 \cdot 10^{-4}$  ед. СГСМ/моль, определенный по константам Паскаля. Различие в оценках параметров  $C$  и  $\chi_0$ , которые при расчетах не являются независимыми, вероятно связано с тем, что выбранный интервал для обработки (320–390) К недостаточно широк для их надежной оценки.

При понижении температуры от  $T_S$  восприимчивость образца с  $x = 0$  заметно отклоняется от закона Кюри–Вейсса, что можно связать с постепенным развитием ближнего магнитного порядка,

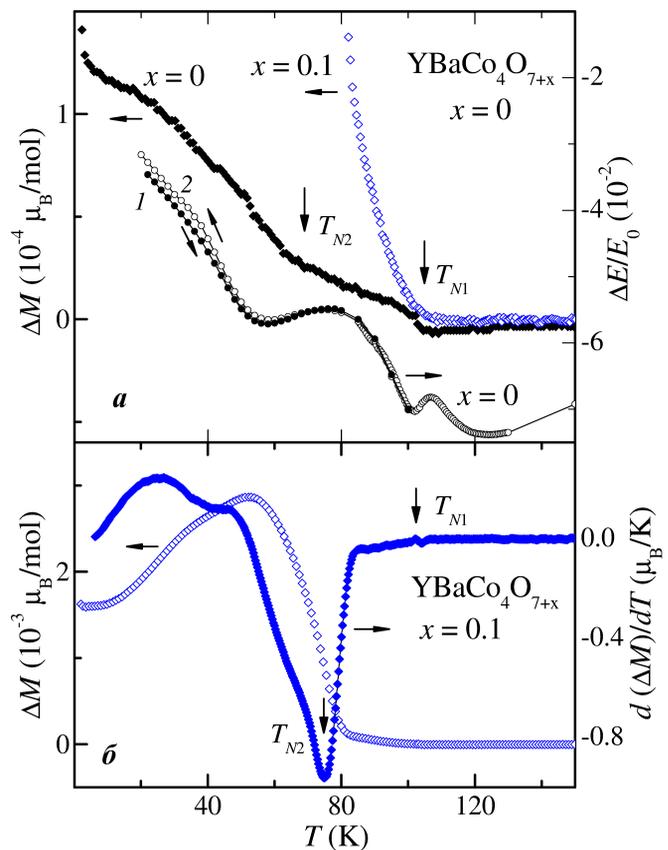


Рис. 2. а) Температурные зависимости индуцированного полем магнитного момента  $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$  (термоостаточная намагниченность, левая ось) и относительной величины модуля Юнга  $\Delta E(T)/E_0(T)$  (правая ось) для образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с  $x = 0, 0.1$ . б) Температурные зависимости индуцированного полем магнитного момента  $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$  (термоостаточная намагниченность, левая ось; индуцированный момент в большем масштабе показан светлыми символами на рис. а) и производной  $d(\Delta M)/dT$  (правая ось) для образца  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.1}$  с небольшим отклонением от стехиометрии

характерного для низкоразмерных и фрустрированных систем. Однако при установлении дальнего магнитного порядка выраженных аномалий на кривых  $\chi_M(T)$  в режимах ZFC и FC не наблюдается. Наоборот, аномалии при характерных температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  отчетливо видны на кривой  $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$  для  $H = 1$  кЭ (аналог термоостаточной намагниченности), и поведение  $\Delta M(T)$  типично для параметра порядка магнитного фазового перехода (рис. 2а, левая ось). Эта величина, обозначаемая далее  $\Delta M(T) = M_{ind}$ , соответствует магнитному моменту, наводимому магнитным полем при охлаждении, и не превышает порядка  $10^{-4} \mu_B$  на молекулу  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Такое поведение не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком.

Температуры магнитных аномалий хорошо совпадают с характерными температурами, наблюдаемыми на кривых модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  для этого образца (рис. 2а, правая ось, использованы экспериментальные данные из статьи [28]). На рисунках приведены относительные изменения модуля  $\Delta E(T)/E_0$  ( $\Delta E(T) = E(T) - E_0$ ;  $E_0 = E(T = 300 \text{ К})$ ), нормированные на значение  $E_0$  при  $T = 300 \text{ К}$ , полученные при медленном охлаждении (темные точки) и медленном нагреве (светлые точки), после нескольких предварительных циклов термоциклирования без поля. Ранее для стехиометрического соединения с  $x = 0$  было обнаружено, что тепловое расширение ниже структурного перехода кроме фононного имеет дополнительный магнитоупругий вклад, связанный с постепенным развитием ниже  $T_S$  ближнего магнитного порядка [32]. Ниже температуры 100 К для этого образца за счет магнитоупругого вклада наблюдалось отрицательное тепловое расширение, обусловленное установлением дальнего магнитного порядка. Таким образом, на магнитных и упругих свойствах отожженных стехиометрических образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  видны слабо выраженные аномалии при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ , которые совпадают с температурами магнитных переходов по нейтронным данным [5] и результатам измерения теплового расширения [32].

Для образца с  $x = 0.1$  аномалия, связанная со структурным переходом, пропадает и кривая  $\chi_M^{-1}(T)$  спрямляется в интервале (250–320) К (вставка на рис. 1). Это согласуется с отсутствием искажения структуры в этом образце вплоть до низких температур. Попытка описать в этой области поведение восприимчивости обобщенным законом Кюри–Вейсса дает нефизичные значения параметров, в частности, величина  $C$  возрастает в 20 раз по сравнению со значением для  $x = 0$ , а ошибка в её оценке достигает 50% величины. Мы полагаем, что закон Кюри–Вейсса в этой области температур не выполняется, поскольку в веществе уже сформирован ближний магнитный порядок за счет очень сильных антиферромагнитных взаимодействий.

Существенное отличие в поведении кривых  $\chi_M^{-1}(T)$  для образцов с  $x = 0$  и 0.1 наблюдается ниже температуры 100 К (рис. 1). Для образца с  $x = 0.1$  кривые ZF и ZFC сильно расходятся и видна выраженная аномалия при  $T_{N2}$ . Разница магнитных моментов  $\Delta M(T)$  в режимах FC и ZFC также резко возникает при  $T_{N1}$  (рис. 2а, левая ось), при этом максимальная величина наведенного момента  $\Delta M = M_{ind} \sim 3 \cdot 10^{-3} \mu_B$  на порядок больше

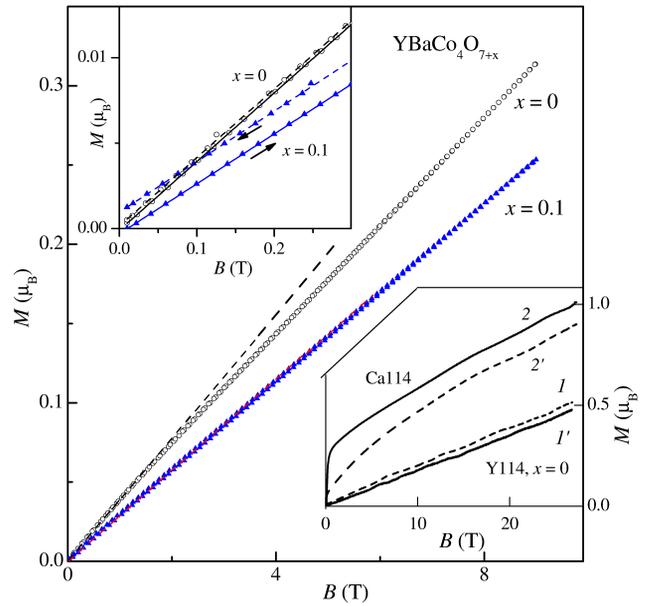


Рис. 3. Намагниченность образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с различным отклонением  $x$  от стехиометрии при  $T = 2 \text{ К}$ . На вставках показана намагниченность в слабых (верхняя вставка,  $T = 2 \text{ К}$ ) и сильных (нижняя вставка,  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ : кривая 1 —  $T = 80 \text{ К}$ , 1' —  $T = 160 \text{ К}$ ;  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ : кривая 2 —  $T = 60 \text{ К}$ , 2' —  $T = 65 \text{ К}$ ) магнитных полях

(рис. 2б, левая ось). Обе характерные температуры  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  лучше видны на производной наведенного момента  $d(\Delta M)/dT$  (рис. 2б, правая ось). Отметим также, что на температурной зависимости производной  $d(\Delta M)/dT$  хорошо видны дополнительные аномалии типа размытых максимумов при температурах  $T \sim 20, 40$  и, возможно, 65 К.

Кардинальное изменение наблюдается и в поведении упругих свойств при отклонении от стехиометрии, как показали наши исследования [28]. Отсутствие искажения структуры и, соответственно, сохранение фрустрации затрудняют развитие дальнего магнитного порядка в нестехиометрических образцах. Отсутствие дальнего магнитного порядка в образцах  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с  $x \sim 0.1$  приводит к тому, что аномалии на зависимостях  $\Delta E(T)/E_0$  при температуре  $T_{N1}$  быстро размываются и пропадают. Можно обнаружить только их следы на производной  $dE(T)/dT$ .

Сравнение кривых намагничивания  $M(B)$  для образцов с  $x = 0$  и 0.1 при 2 К приведено на рис. 3. Кривые  $M(B)$  для двух образцов остаются линейными вплоть до полей 90 кЭ; небольшая нелинейность  $M(B)$  для образца с  $x = 0$  в полях до 20 кЭ связана, на наш взгляд, с парамагнитным вкладом ниже 10 К. При отклонении от стехиометрии наклон кривой намагничивания в промежуточных по-

лях уменьшается в соответствии с уменьшением начальной восприимчивости. Однако при этом появляется небольшой остаточный момент около  $0.001\mu_B$  (верхняя вставка на рис. 3). Для стехиометрического образца остаточный момент не наблюдается. Измерения в импульсных магнитных полях показывают, что кривая намагничивания стехиометрического образца остается линейной вплоть до полей  $300\text{ кЭ}$  и мало меняется при увеличении температуры от  $80$  до  $210\text{ К}$  (нижняя вставка на рис. 3; кривые  $1, 1'$ ). При этом намагниченность не превышает  $0.5\mu_B$  на формульную единицу и далека от насыщения  $M_S = 13\mu_B/\text{форм. ед.}$  Последнее значение получено в предположении высокоспиновых состояний ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в тетраэдрической координации и без учета орбитального вклада с фактором  $g = 2.0$ . Это факт также свидетельствует о сильных антиферромагнитных взаимодействиях в кобальтовой подсистеме.

Эволюция магнитных свойств серии кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1$ ) при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y- к Ca-кобальтиту. Для этих двух кобальтитов стехиометрического состава соотношение разновалентных ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в кобальтовой подсистеме составляет  $3 : 1$  и  $2 : 2$  соответственно. При этом для Ca-кобальтита характерны дальний магнитный порядок при  $T < T_C \approx 64\text{ К}$  с небольшой ферромагнитной компонентой за счет отклонения магнитных моментов от коллинеарной антиферромагнитной структуры (нижняя вставка на рис. 3). Увеличение кислородного индекса  $x$  в системе  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  приводит к увеличению концентрации ионов  $\text{Co}^{3+}$  и изменению соотношения до  $(3 - 2x) : (1 + 2x) \approx 2.8 : 1.2$  ближе к Ca-кобальтиту. В системе разновалентных магнитных ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , вообще говоря, возможно появление механизма двойного обмена Зинера с ферромагнитным взаимодействием. Такой механизм наблюдался, например, в системе твердых растворов  $(\text{La}_x\text{R}_{1-x})(\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+})\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) со структурой перовскита с разновалентными ионами  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  [33]. Соединения этой системы в определенной области концентраций  $x$  ферромагнитны, тогда как предельные составы с  $x = 0$  и  $1.0$  являются типично антиферромагнитными.

В случае нестехиометрического Y-кобальтита с  $x = 0.1$ , аналогично Ca-кобальтиту, также наблюдается выраженная аномалия на кривой  $\chi_M^{-1}(T)$ , характерная при установлении дальнего магнитного порядка ферро-типа и одновременно появление слабого индуцированного полем ферромагнитного мо-

мента. При этом возможны два сценария поведения кобальтовой подсистемы в серии  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . За счет увеличения концентрации ионов  $\text{Co}^{3+}$ , имеющего больший эффективный магнитный момент, намагниченность растет, и в антиферромагнитной структуре возникает нескомпенсированный ферромагнитный момент. Однако очень малая величина момента может альтернативно означать появление в антиферромагнитной матрице микрообластей с ферромагнитными свойствами. Такая ситуация часто описывается в модели Гриффитса. Из-за особенностей фазовой диаграммы для кобальтитов действительно типично при синтезе и последующей термообработке разделение на фазы с различным значением кислородного индекса  $x$  [14].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе обнаружена кардинальная модификация магнитных и упругих свойств кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1$ ) и характера магнитных переходов при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии. Искажение структуры при фазовом переходе в серии кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  снимает фрустрацию обменных взаимодействий и должно, в принципе, благоприятствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме ниже  $T_S$  [17, 18]. Магнитные свойства стехиометрического отожженного образца  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  обнаруживают нетривиальное поведение, которое не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком. Установление дальнего магнитного порядка и его изменение практически не проявляются на кривых магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC. Однако на кривой наведенного магнитного момента  $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$  (термоостаточная намагниченность) отчетливо видны слабые аномалии при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  и поведение  $\Delta M$  типично для параметра порядка магнитного фазового перехода. При этом аномалии на упругих характеристиках стехиометрического образца  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  являются достаточно выраженными. Таким образом, заметные аномалии при магнитных переходах видны, как правило, на макроскопических свойствах, чувствительных к магнитоупругому взаимодействию, таких как модули упругости и тепловое расширение [32].

При небольшом отклонении от стехиометрии  $x \sim 0.1$  структура остается гексагональной неискаженной вплоть до низких температур, что сказыва-

ется на установлении дальнего магнитного порядка. Индуцированный момент  $\Delta M$  в кобальтовой подсистеме возрастает на порядок, а на кривых намагничивания появляется остаточный ферромагнитный момент порядка  $0.001\mu_B$ . Таким образом, эволюция магнитных свойств кобальтитов  $YBaCo_4O_{7+x}$  при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y-кобальтита к Ca-аналогу.

**Финансирование.** Исследования М. М. Маркиной выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант №22-43-02020).

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schiffer, and A. P. Ramirez, *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996).
2. M. J. Harris and M. P. Zinkin, *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 417 (1996).
3. J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B* **48**, 9539 (1993).
4. P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, and P. Sindzingre, *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997).
5. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., *Phys. Rev. B* **74**, 172401 (2006).
6. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
7. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
8. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
9. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
10. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
11. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
12. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).
13. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
14. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1136 (2006).
15. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
16. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
17. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **332**, 1249 (2010).
18. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Confer. Ser.* **145**, 012076 (2009).
19. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
20. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
21. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, 98 (2006).
22. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., *Phys. Rev. B* **88**, 174403, (2013).
23. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165110 (2006).
24. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреев и др., *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
25. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 189 (2020).
26. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **160**, 689 (2021).
27. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **162**, 767 (2022).
28. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **153**, 782 (2018).
29. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., *Неорганические материалы* **49**, 668 (2013).
30. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., *Известия РАН. Сер. физическая* **77**, 173 (2013).
31. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
32. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко и др., *ФТТ* **64**, 1766 (2022).
33. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica.* **16**, 599 (1950).