

СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННОГО И РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО КОБАЛЬТИТА $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$

В. А. Дудников^a, *Н. В. Казак*^a, *Ю. С. Орлов*^{a,b*}, *С. Н. Верещагин*^c,
С. Ю. Гаврилкин^d, *А. Ю. Цветков*^d, *М. В. Горев*^{a,b}, *А. А. Велигжанин*^e,
А. Л. Тригуб^e, *И. О. Троянчук*^f, *С. Г. Овчинников*^{a,b}

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук ФИЦ «КНЦ СО РАН»
660036, Красноярск, Россия*

^b *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

^c *Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук ФИЦ «КНЦ СО РАН»
660036, Красноярск, Россия*

^d *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^e *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^f *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
220072, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 5 сентября 2018 г.,
после переработки 5 сентября 2018 г.
Принята к публикации 1 октября 2018 г.

Исследовано влияние катионного и анионного упорядочений на кристаллическую структуру и магнитные свойства замещенных редкоземельных кобальтитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ с помощью рентгеновской дифракции, измерений XANES-спектров, магнитных и термодинамических характеристик. Эффекты упорядочения вызывают понижение симметрии до тетрагональной и искажение координационных октаэдров CoO_6 . Наблюдались выраженные аномалии магнитных и термодинамических величин при 260 и 360 К соответственно для разупорядоченного и упорядоченного образцов. XANES-спектры, измеренные на CoK -крае, не обнаружили заметного смещения края поглощения по сравнению со спектром исходного $GdCoO_3$. Это позволяет предположить, что процесс зарядовой компенсации связан не только с изменением электронного состояния ионов кобальта, но и с появлением дырок в $2p$ -состояниях кислорода.

DOI: 10.1134/S0044451019040175

1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные редкоземельные кобальтиты $R_{1-x}A_xCoO_{3-\delta}$ (R — редкоземельный ион, $A = Ba, Sr, Ca$) относятся к семейству сильнокоррелированных электронных систем, в которых взаимосвязь различных степеней свободы приводит к бо-

гатой фазовой диаграмме. В кобальтитах наблюдаются каскады структурных и магнитных фазовых переходов, переход металл–изолятор, орбитальное и спиновое упорядочения. В соединениях данного класса наблюдается колоссальное магнитосопротивление [1]. В зависимости от концентрации щелочноземельного элемента (x) и содержания кислорода (δ) ионы кобальта могут находиться в разных зарядовых и спиновых состояниях и иметь различное

* E-mail: jso.krasn@mail.ru

локальное окружение (октаэдрическое, пирамидальное, тетраэдрическое).

Комплексное использование электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции позволило определить условия формирования однофазных редкоземельных замещенных кобальтитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Ln}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$) и обнаружить комплекс тетрагональных и орторомбических сверхструктур, свойства которых определяются видом катиона и дефицитом по кислороду [2–5]. При образовании перовскитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от соотношения ионных радиусов катионов возможно различное равновесное распределение ионов Sr^{2+} и Ln^{3+} . Для элементов $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ при всех температурах стабильна структура с полностью разупорядоченным распределением катионов $\text{Sr}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ по кристаллографическим А-позициям. Для элементов, радиус которых меньше, чем у Nd^{3+} , разупорядоченные перовскиты существуют при высокой температуре; при низких температурах стабильной является структура с упорядоченным расположением катионов Sr^{2+} , Ln^{3+} и анионных вакансий [2, 3]. Эти разупорядоченные перовскиты $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ могут быть получены в виде метастабильных фаз закаливанием высокотемпературных состояний [6]. Изучению упорядоченных/разупорядоченных перовскитов посвящено значительное количество работ [7–10]. Однако исследование влияния переходов порядок–беспорядок на свойства материалов ограничивается, как правило, рассмотрением упорядочения кислородных вакансий в анионной подрешетке, в то время как сравнительный анализ физических и химических свойств при различном распределении катионов в А-позиции встречается достаточно редко.

В родительском составе GdCoO_3 ионы Co^{3+} немагнитны в основном состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0 \text{LS}$, $S = 0$). С ростом температуры или при деформации кристаллической решетки, вызванной отрицательным давлением, спиновое состояние ионов кобальта может меняться, т. е. происходит постепенное заселение низколежащих возбужденных состояний ($t_{2g}^4 e_g^2 \text{HS}$, $S = 2$). Оценки спиновой щели (энергии возбуждения HS- из LS-состояния при $T = 0 \text{ K}$) в GdCoO_3 дали значение 2300 К [11, 12]. Ниже температуры Нееля $T_N = 3.3 \text{ K}$ магнитные моменты ионов Gd^{3+} упорядочиваются антиферромагнитно.

Замещение части ионов Gd^{3+} (ионный радиус 1.215 Å, координационное число $z = 12$) двухвалентными ионами Sr^{2+} (ионный радиус 1.44 Å, $z = 12$) [13] увеличивает объем V элементарной ячейки. При комнатной температуре $V = 210.23 \text{ Å}^3$ для GdCoO_3

и $V = 218.39 \text{ Å}^3$ для $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$ [14]. Это приводит к уменьшению химического давления, уменьшая тем самым кристаллическое поле и спиновую щель. В отличие от стабилизированного низкоспинового состояния ионов Co^{3+} в GdCoO_3 для температур ниже комнатной, для составов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ вопрос о спиновых состояниях ионов кобальта является не до конца изученным. Использование уравнения состояния Берча–Мурнагана для оценки спиновой щели в GdCoO_3 [11] и в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ [12] позволило рассчитать создаваемое в результате лантаноидного сжатия химическое давление, ниже которого возможно существование высокоспинового состояния кобальта при комнатной температуре [15]. Полученное значение этого давления (около 7 ГПа) соответствует объему элементарной ячейки перовскита $V = 213.88 \text{ Å}^3$. Это позволяет предположить, что и для допированных кобальтитов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в случае октаэдрического окружения часть ионов Co^{3+} в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ может находиться в HS-состоянии и при более низких температурах.

Цель настоящей работы — изучить влияние эффектов упорядочения в катионной и анионной подрешетках на кристаллическую структуру, магнитные и термодинамические свойства системы $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) со структурой перовскита были получены стандартной керамической технологией из стехиометрической смеси оксидов Co_3O_4 (99.7%, metals-basis), Gd_2O_3 (99.99%, REO) и SrCO_3 (99.99%, metalsbasis), которые предварительно тщательно смешивались в агатовой ступке с использованием этанола. Полученная смесь отжигалась при температуре $T_s = 1473 \text{ K}$ в платиновом тигле в течение 24 ч на воздухе с многократным повторением циклов перетиравание–прокалка. На формирование упорядоченных или разупорядоченных структур влияет скорость последующего охлаждения. Катионноупорядоченная структура перовскита (GSC-ord) была получена путем медленного охлаждения со скоростью 2 К/мин, тогда как неупорядоченная структура (GSC-dis) возникала при быстром охлаждении (закалке) со скоростью 30 К/с и выше. Для стабилизации содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы выдерживались при 773 К на воздухе в течение 24 ч.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводились с помощью порошкового дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (Нидерланды, CoK_α), съемку проводили в высокотемпературной камере НТК 1200N (AntonPaar, Австрия) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}140^\circ$. Параметры решетки определялись по положениям дифракционных максимумов с помощью программы ИТО [16]. Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда [17] и методом минимизации производной разности [18].

Содержание кислорода и индекс нестехиометрии δ определялись по величине потери массы ($\Delta m, \%$) [19] с помощью анализатора NETZSCH STA449C, оснащенного масс-спектрометром Aeolos QMS 403C. Величина Δm измерялась при восстановлении образцов в потоке смеси 5% $\text{H}_2\text{--Ar}$ при нагревании до 1127 К со скоростью 10 К/мин в предположении, что кобальт восстанавливается до металлического состояния. Получены значения $\delta = 0.35 \pm 0.01$ для упорядоченного (GSC-ord) и $\delta = 0.27 \pm 0.01$ для разупорядоченного (GSC-dis) составов.

Измерение спектров рентгеновского поглощения в ближней (XANES) и протяженной (EXAFS) областях были выполнены на K -крае Co и L_3 -крае Gd на станции СТМ (К1.3б), НИЦ «Курчатовский институт». Спектры поглощения записывались в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве монохроматора был использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Шаг сканирования в области XANES составлял примерно 0.4 эВ, время накопления сигнала — 4 с на точку.

Теплоемкость образцов рассчитывалась из кривых DSC (digital selective calling) по «методу отношений» (1) с использованием в качестве стандарта сапфирового диска. Измерения проводились в платиновом тигле с перфорированной крышкой в потоке смеси 20% $\text{O}_2\text{--Ar}$, скорость нагрева 10 К/мин. Представленные результаты являются средним значением трех независимых измерений

$$C_P = \frac{m_{st}}{m_{sa}} \frac{DSC_{sa} - DSC_{bl}}{DSC_{st} - DSC_{bl}} C_{P,st}, \quad (1)$$

где C_P — теплоемкость образца при температуре T , $C_{P,st}$ — табличная теплоемкость стандартного образца (сапфира) при температуре T , m_{st} и m_{sa} — массы стандарта и образца, DSC_{sa} , (DSC_{st} , DSC_{bl}) — уровень DSC-сигнала образца (стандарта, нулевой линии) при температуре T . Измерения выполнены в температурном интервале 320–450 К.

Тепловое расширение исследовалось в диапазоне температур 100–700 К на индукционном dilatометре Netzsch DIL-402C в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 3 К/мин при продувке сухим гелием (содержание O_2 примерно 0.05% объема). Нагрузка штока на образец 0.3 Н. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в температурном диапазоне от 2 до 400 К были проведены на универсальной установке Physical Properties Measurement System (PPMS-9) Quantum Design (США), оснащенной специальными модулями для данных типов измерений, в центре коллективного пользования Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (Москва).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы

Рентгенофазовый анализ не выявил наличия посторонних фаз. Анализ кристаллической структуры показал, что образцы, подвергшиеся закалке (быстрое охлаждение), обладают кубической кристаллической симметрией, тогда как образцы, полученные путем медленного охлаждения, имеют тетрагональную симметрию, на что указывает появле-

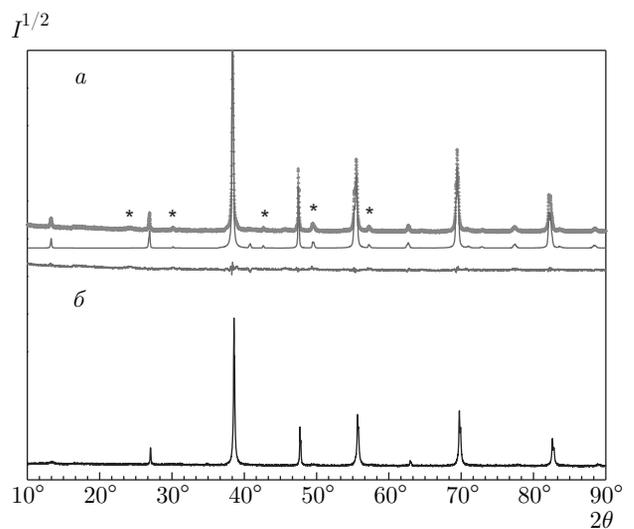


Рис. 1. (В цвете онлайн) Экспериментальная (красная), расчетная (синяя) и разностная (зеленая) рентгенограммы упорядоченного состава $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}$ (а) и экспериментальная рентгенограмма (черная) разупорядоченного состава $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}$ (б). Сверхструктурные рефлексы тетрагонального перовскита показаны звездочкой

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки кобальтитов

Соединение	Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
GdCoO ₃	$Pbnm$ (62) орторомбическая	5.2259	5.391	7.4556	210.05
Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.74} (dis)	$Pm - 3m$ (221) кубическая	3.8462	—	—	56.898
Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.65} (ord)	$P4mm$ (99) тетрагональная	3.8428	—	7.7203	114.001

ние дополнительных сверхструктурных рефлексов (рис. 1). Параметры решетки исследуемых образцов приведены в табл. 1. При температуре синтеза $T_s = 1473$ К образец Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3- δ} представляет собой кубическую перовскитную фазу с равномерным случайным распределением Sr²⁺/Gd³⁺ и анионных вакансий в соответствующих позициях кристаллической решетки.

При быстром охлаждении происходит «замораживание» случайного равномерного распределения Sr²⁺/Gd³⁺ в кристаллической решетке с формированием метастабильного монофазного материала кубической структуры (GSC-dis) (рис. 2а). При медленном остывании в температурном интервале 1473–1173 К происходит формирование упорядоченной фазы пониженной симметрии (GSC-ord) вследствие частичного упорядочения катионов Sr²⁺/Gd³⁺ и анионных вакансий (рис. 2б). Переход беспорядок–порядок сопровождается эндотермическим пиком на кривых DSC (рис. 2в). Температура перехода была определена как $T_{dis-ord} = 1263$ К. При нагревании образцов Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3- δ} в окислительной атмосфере (на воздухе) наблюдается обратимое отщепление кислорода, при этом процессы нагревания/охлаждения сопровождаются структурно-химическими изменениями, проявляющимися в виде эффектов на кривых DSC.

В кубической решетке образца GSC-dis все А-позиции кристаллографически эквивалентны и случайным образом заняты атомами Gd/Sr. Распределение кислородных вакансий носит случайный характер. В тетрагонально-искаженном перовските GSC-ord упорядочение приводит к появлению двух неэквивалентных позиций А1 и А2, первая из которых занята смесью атомов Gd/Sr в соотношении 0.1/0.4, вторая — атомами Sr. Ионы кобальта занимают две неэквивалентные позиции, Co1 и Co2. Атомы кислорода имеют четыре неэквивалентных позиции, из которых O3 и O4 — это позиции локализации кис-

Таблица 2. Координаты атомов, параметр изотропного смещения U и числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций (S.O.F.) для катионно-упорядоченного перовскита Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}

Атом	x/a	y/b	z/c	U , Å ²	S.O.F.
Sr1	0	0.0	0.46321	0.0118	0.4
Gd1	0	0.0	0.51164	0.0118	0.1
Sr2	0	0.0	0.00000	0.0152	0.5
Co1	0.5	0.5	0.24670	0.0069	0.5
Co2	0.5	0.5	0.72886	0.0130	0.5
O1	0.5	0.5	-0.02969	0.0287	0.5
O2	0.5	0.0	0.22167	0.0241	1.0
O3	0.5	0.0	0.72761	0.0189	0.6376
O4	0.5	0.5	0.48831	0.0850	0.4224

лородных вакансий, которые преимущественно концентрируются в позиции O3.

Координаты атомов и числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций, а также параметры изотропного смещения для катионно-упорядоченного кобальтита Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65} приведены в табл. 2. Выделенные межкатионные расстояния приведены в табл. 3. Кислородные октаэдры Co1O₆ и Co2O₆ имеют характерные тетрагональные искажения. Октаэдр Co1O₆ сжат в плоскости ab и вытянут вдоль оси c , в то время как октаэдр Co2O₆, наоборот, сжат вдоль оси c и имеет значительное удлинение связей в плоскости ab .

Таким образом, упорядоченный перовскит имеет структуру, состоящую из слоев, расположенных вдоль оси c в последовательности [Sr_{0.5}O_{0.5}]–[Co_{0.5}O]–[Gd_{0.1}Sr_{0.4}O_{0.5-0.4 δ}]–[Co_{0.5}O_{1-0.6 δ}]. Тетрагональные искажения в структуре упорядоченного состава GSC-ord, вероятно, связаны с регулярным

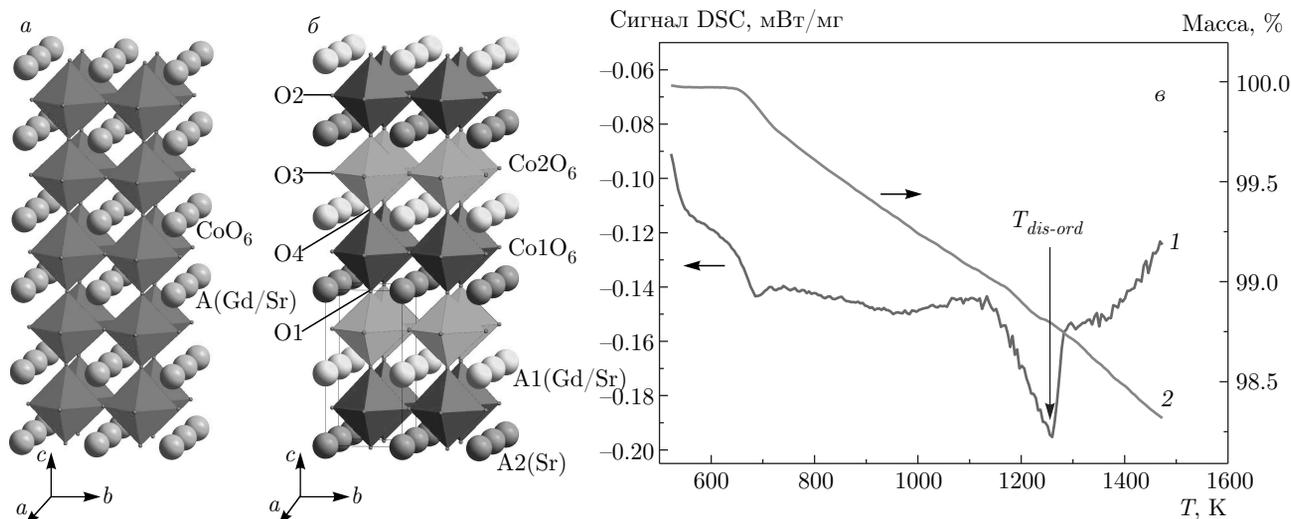


Рис. 2. (В цвете онлайн) Кристаллическая структура перовскитов: *a* — $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}$ с разупорядоченным распределением атомов Gd/Sr по A-позициям (GSC-dis); *b* — $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}$ с упорядоченным распределением (GSC-ord). Для тетрагональной структуры неэквивалентные позиции кобальта Co1 и Co2 показаны соответственно фиолетовым и зеленым октаэдрами. Красным цветом показаны неэквивалентные позиции кислорода, среди которых позиции O3 и O4 соответствуют преимущественной локализации кислородных вакансий. *в* — Температурные зависимости сигнала DSC (1) и массы (2) для образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$; условия: динамическая атмосфера 20% O_2 -Ar, навеска 27 мг, платиновый тигель с перфорированной крышкой, скорость нагрева $\beta = 10$ К/мин

Таблица 3. Выделенные и средние межионные расстояния (в ангстремах), а также угол связи (в градусах) в перовскитах GdCoO_3 и $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$

GdCoO_3		$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}(\text{ord})$		$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}(\text{dis})$			
Co–O1	2×1.9193	Co1–O1	1×2.1338	Co2–O1	1×1.8641	Co–O	6×1.9246
Co–O2	2×1.9357	Co1–O4	1×1.8653	Co2–O4	1×1.8571		
	2×1.9422	Co1–O2	4×1.9311	Co2–O3	4×1.9214		
$\langle \text{Co–O} \rangle$	1.9324	1.9275					1.9246
Co–Co (плоскость <i>ab</i>)	4×3.7541	4×3.8428					3.8336
Co–Co (ось <i>c</i>)	2×3.7278	1×3.7224					3.8336
		1×3.9979					
$\langle \text{Co–Co} \rangle$	3.7453	3.8485					3.8336
Co–O–Co (плоскость <i>ab</i>)	151°	169°		179°			170°
Co–O–Co (ось <i>c</i>)	152°	180°					170°
$\langle \text{Gd–O} \rangle$	2.6857	$\langle \text{Gd1/Sr1–O} \rangle$	2.6916	$\langle \text{Sr2–O} \rangle$	2.7162	$\langle \text{Gd/Sr–O} \rangle$	2.7136

положением атомов Gd/Sr и кислорода в решетке и, как результат, согласованным упорядочением локальных структурных искажений.

Удаление кислорода изменяет локальное окружение двух соседних ионов Co^{3+} от октаэдрического до пирамидального. Концентрация комплек-

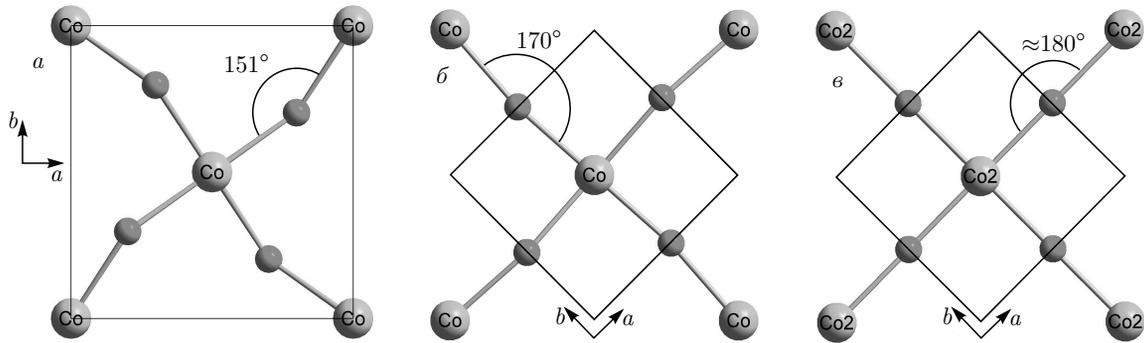


Рис. 3. (В цвете онлайн) Влияние эффектов замещения и упорядочения на величину угла связи Co–O–Co в плоскости ab для образца GdCoO_3 (а), GSC-dis (б) и GSC-ord (в)

сов CoO_5 достигает 52 % в неупорядоченном образце GSC-dis и 70 % в упорядоченном образце GSC-ord. Образование вакансий кислорода вызывает изменение межионного расстояния Co–Co. Так, в упорядоченном образце GSC-ord уменьшение расстояния Co–Co вдоль оси c , т. е. длины связи Co1–O4–Co2, связано с удалением апического кислорода O4. Ионы Co^{3+} в пирамидальном окружении должны обладать меньшим расщеплением кристаллического поля, уменьшая концентрацию LS-состояния кобальта в кристалле.

При одинаковом уровне замещения эффекты упорядочения приводят к двум разным, но совместным эффектам. Во-первых, распределение анионных вакансий по узлам кристаллической решетки вызывает порядок (беспорядок), связанный с октаэдрическим и пирамидальным окружением ионов кобальта. В образце GSC-ord концентрация кислородных вакансий в позиции O3 в 1.5 раза больше, чем в позиции O4. Такое распределение вакансий в соседних слоях приводит к неравномерному появлению ионов кобальта с пирамидальным окружением CoO_5 . Вероятность появления такой координации значительно возрастает для ионов кобальта в позиции Co2, для которой также существует вероятность появления тетраэдрической координации CoO_4 , поскольку два атома кислорода (O3 и O4) из шести могут быть вакантными.

Второй эффект заключается в том, что структурные изменения влияют на оставшиеся ионы Co^{3+} в октаэдрической координации. Частичное замещение ионов Gd ионами Sr приводит к увеличению искажения кислородных октаэдров. Как видно из табл. 3, структурные изменения в упорядоченном и неупорядоченном образцах не одинаковы. Несмотря на то что средние межионные расстояния $\langle \text{Co–O} \rangle$

близки, расстояние $\langle \text{Co–Co} \rangle$ сильно возрастает для упорядоченного образца, значительно превосходя таковое в незамещенном кобальтите GdCoO_3 . Это связано с увеличением угла связи Co–O–Co, который приближается к идеальному значению 180° в кубических структурах (рис. 3). Лучшее выравнивание ионов кобальта вдоль магнитной связи благоприятствует перекрытию электронных орбиталей $\text{Co}(3d)$ и $\text{O}(2p)$ и усилению обменного взаимодействия.

3.2. XANES-спектроскопия

Нормализованные XANES-спектры упорядоченного $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}$ и разупорядоченного $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}$ образцов, измеренные при комнатной температуре на K -крае Co, представлены на рис. 4а в сравнении со спектрами GdCoO_3 . Для всех спектров можно выделить три основных особенности: электронный переход из основного $1s$ -состояния кобальта в подзоны, построенные из гибридных состояний $\text{Co}(3d)\text{–O}(2p)\text{–Co}(4p)$ (особенность А) вблизи дна зоны проводимости, и в зоны с доминирующим характером $\text{Co}(4p)$, гибридные с состояниями $\text{O}(2p)$ и расщепленные кристаллическим полем в области основного максимума поглощения (особенности В и С). Энергетические положения этих особенностей были определены по минимуму второй производной коэффициента поглощения, $d^2\mu/dE^2$, показанной на нижней вставке к рис. 4, соответствующие числовые значения приведены в табл. 4.

Для GdCoO_3 предкраевая особенность А в интервале 7709–7712 эВ представляет собой дублетную структуру и отвечает запрещенному в дипольном приближении электронному переходу $1s \rightarrow 3d$, проявляющемуся за счет орбитального d/p -смешивания

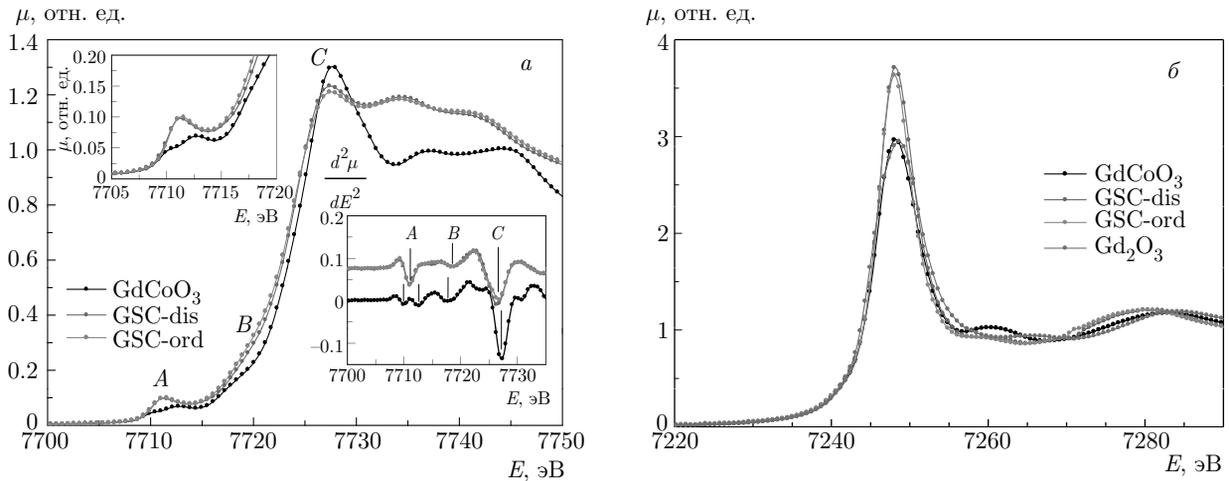


Рис. 4. (В цвете онлайн) XANES-спектры образцов GdCoO_3 (черные кривые), $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$, измеренные на K -крае Co (а) и L_3 -крае Gd (б). Верхняя вставка — предкраевая особенность в увеличенном масштабе. Нижняя вставка — вторая производная XANES-спектра

Таблица 4. Энергии электронных переходов (в электронвольтах), определенные из XANES-спектров кобальтитов GdCoO_3 и $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$

	GdCoO_3	$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$
A	7709.9	7711.1
	7712.5	
B	7717.8	7718.7
C	7727.4	7726.6

и квадрупольных вкладов. Форма и интенсивность предкраевой особенности коррелируют со степенью искажения координационного октаэдра и являются индикатором иона Co^{3+} в низкосимметричных конфигурациях (относительная интенсивность данной спектральной компоненты особенно высока в случае нецентросимметричных конфигураций).

Две особенности, хорошо различимые на второй производной (нижняя вставка на рис. 4а), могут быть приписаны расщеплению d -состояний кобальта кристаллическим полем приближенной октаэдрической симметрии на компоненты t_{2g} и e_g . Величина расщепления (примерно 2.6 эВ) близка к таковой (2.3 эВ) в LaCoO_3 [20]. Поскольку орбитали t_{2g} и e_g не являются изолированными состояниями, а формируют электронные зоны, заселенность которых меняется с температурой, при заданной температуре возможно перекрытие состояний с разными спиновыми конфигурациями.

Спектральная особенность C при 7727 эВ (рис. 4а) соответствует дипольно-разрешенному основному переходу $1s \rightarrow 4p$ для Co^{3+} . Заметим, что энергетические позиции спектральных особенностей в исследуемом GdCoO_3 немного сдвинуты в область больших энергий по сравнению с LaCoO_3 . Например, край поглощения Co^{3+} , определенный по максимуму первой производной, составляет 7725.7 эВ в первом соединении и 7724 эВ во втором. При этом энергетическая разность между соответствующими особенностями сохраняется. Так, разность энергий между переходами $1s \rightarrow e_g$ и $1s \rightarrow 4p$ в GdCoO_3 составляет 14.9 эВ, что хорошо согласуется с XANES-данными 14.3–14.9 эВ для других редкоземельных кобальтитов RCoO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}$) [21].

В XANES-спектре GdCoO_3 (рис. 4а) вблизи 7718 эВ наблюдается плечо (особенность B). Можно предположить, что эта особенность связана с процессом переноса заряда с лиганда на катион (ligand-to-metal charge transfer, LMCT), когда помимо прямого перехода $1s3d^n4p^1L^2$ имеет место многоэлектронный переход $1s3d^{n+1}4p^1L^1$ с переносом заряда с лиганда на уровни $\text{Co}(3d)$. Такие переходы лежат ниже по энергии, чем основной переход, и их интенсивность зависит от степени ковалентности данного узла. Важно отметить, что в перовскитной структуре прямое перекрытие между орбиталями $\text{Co}(3d)$ мало и кислородные орбитали $\text{O}(2p)$, непосредственно участвуя в косвенном обменном взаимодействии, могут давать вклад в переходы $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}(3d)$ с переносом заряда. На второй про-

изводной XANES-спектра GdCoO_3 вблизи 7723 эВ (нижняя вставка на рис. 4а) виден хорошо разрешенный минимум. Подобная тонкая структура наблюдалась в XANES-спектрах LaCoO_3 и была приписана гибридным переходам $\text{Co}(1s) \rightarrow \text{Co}(4sp)$.

Спектры замещенных образцов схожи по форме, но отличаются от спектров GdCoO_3 по интенсивности и энергетическому положению спектральных особенностей. В замещенных составах $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ форма и интенсивность предкраевой особенности А сильно отличаются от таковых в GdCoO_3 , что может указывать на смешанную координацию ионов кобальта ионами кислорода. В области основного поглощения XANES-спектры замещенных образцов немного смещаются в область меньших энергий, а интенсивность основного перехода (С) уменьшается по сравнению со случаем GdCoO_3 . Подобный эффект ранее наблюдался в системе $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и был приписан изменению ковалентности связи $\text{Co}-\text{O}$ [22]. Тем не менее энергетическое положение центра тяжести дублетной структуры перехода $1s \rightarrow 3d$ в GdCoO_3 (около 7711.2 эВ) хорошо согласуется с положением максимума предкраевой особенности в замещенных образцах (примерно 7711.1 эВ), см. верхнюю вставку к рис. 4а. Это свидетельствует о том, что формальная валентность кобальта в замещенных образцах близка к +3, т. е. изменение положительного заряда, вызванное замещением Sr^{2+} , не приводит к появлению состояний Co^{4+} и должно быть скомпенсировано, главным образом, кислородными вакансиями и появлением «электронных» дырок на состояниях $\text{O}(2p)$. В интервале энергий 7715–7720 эВ (особенность В) спектральная плотность замещенных составов намного больше, чем для GdCoO_3 . На второй производной функции поглощения виден хорошо разрешенный минимум при 7718.7 эВ, связанный, вероятно, с ЛМСТ-процессом. Смещение в область больших энергий и увеличение интенсивности данного низкоэнергетического перехода по сравнению с GdCoO_3 могут давать вклад в основной край поглощения и эффективно сдвигать его в область малых энергий.

Заметим, что изменение симметрии ближайшего окружения без заметного изменения расстояния $\text{Co}-\text{O}$ будет приводить к изменению спектра XANES из-за многократности рассеяния. Различие в энергетическом положении спектральных особенностей может быть индикатором разницы в степени орбитального смешивания. Отсутствие одного из вершинных атомов кислорода (по сравнению с октаэдром) приводит к изменению гибридизации между

$\text{O}(2p)$ - и $e_g (3z^2 - r^2)$ -орбиталями пирамидального Co . В то же время изменение угла связи $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ в октаэдрическом комплексе должно вызвать изменение степени перекрытия электронных орбиталей $\text{Co}(3d)$ и $\text{O}(2p)$ с π -связью.

Нормализованные XANES-спектры кобальтитов, полученные на GdL_3 -крае, приведены на рис. 4б вместе со спектром Gd_2O_3 . Максимум около 7248 эВ связан с дипольным переходом $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ иона $\text{Gd}^{3+} (4f^7)$. В отличие от $3d$ -орбитали, $4f$ -орбитали Gd локализованы вблизи ядра и слабо смешиваются с лигандными p -орбиталями. В результате их взаимодействие с лигандами имеет малое химическое последствие (отсутствие сдвига края поглощения). Тем не менее изменение степени перекрытия орбиталей $\text{Re}(5d)-\text{O}(2p)$ и (или) увеличение плотности вакантных $\text{O}(2p)$ -состояний может проявиться в спектрах XANES как изменения интенсивностей основного перехода.

3.3. Магнитные свойства

Температурные зависимости намагниченности серии образцов $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$, измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC), приведены на рис. 5. Для обоих составов с понижением температуры ниже критической ($T_{div}^{dis} = 256$ К для состава GSC-dis и $T_{div}^{ord} = 368$ К для состава GSC-ord) наблюдается гистерезис зависимостей $M(T)$ в режимах ZFC и FC. В случае упорядоченного состава GSC-ord появление гистерезиса сопровождается выраженной аномалией намагниченности в виде максимума на кривой ZFC при 362 К и резким ростом FC-намагниченности. Такое поведение характерно для систем, намагниченность которых содержит ферромагнитную (ФМ) компоненту. В высокотемпературной НТ-области при $T > 300$ К поведение намагниченности разупорядоченного образца GSC-dis подчиняется закону Кюри–Вейсса с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 4.16 \pm 0.01 \mu_B/\text{форм.ед.}$ и парамагнитной температурой Кюри $\Theta_{HT} = 57 \pm 1$ К (рис. 6). Положительная температура Кюри свидетельствует о доминировании в системе обменного ФМ-взаимодействия. К сожалению, ограниченный интервал измерений не позволяет провести подобную аппроксимацию для упорядоченного образца GSC-ord. При низкотемпературной ЛТ-фазе ($T < 15$ К) наблюдается характерное увеличение магнитного момента, обусловленное парамагнитным вкладом подсистемы Gd^{3+} (вставка к рис. 6).

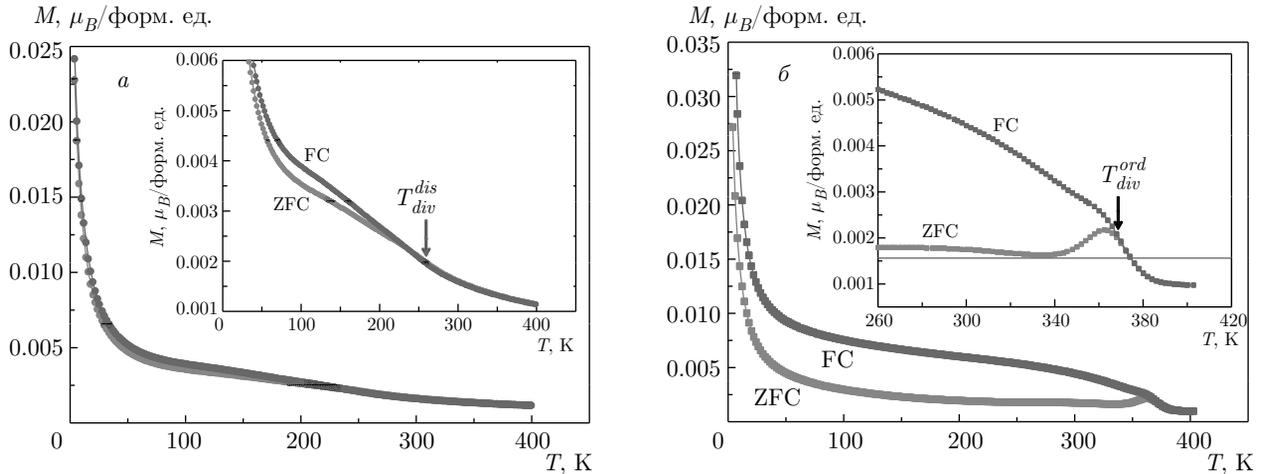


Рис. 5. (В цвете онлайн) Температурные зависимости намагниченности перовскитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ (*a* — GSC-dis, *b* — GSC-ord) в режимах ZFC (красные кривые) и FC (синие кривые), $H = 1$ кЭ. Стрелками показаны температуры особенностей ZFC- и FC-кривых намагниченности

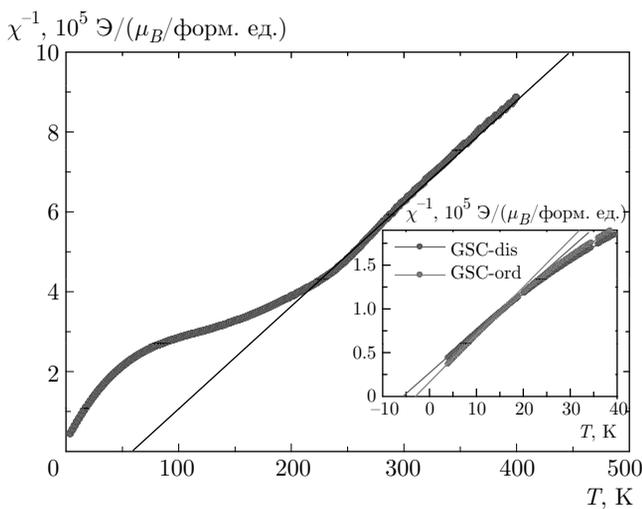


Рис. 6. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца GSC-dis ($H = 1$ кЭ). На вставке — низкотемпературная часть магнитной восприимчивости образцов GSC-ord и GSC-dis. Прямые линии — аппроксимация законом Кюри–Вейсса

Значения магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри, полученные путем обработки низкотемпературной магнитной восприимчивости, приведены в табл. 5. В таблице приведены также магнитные параметры родительского состава $GdCoO_3$, которые находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [23, 24].

Эффективный магнитный момент в Sr-замещенных кобальтатах определяется как

$$\mu_{eff} = \sqrt{0.1\mu_{Gd}^2 + \mu_{extra}^2}$$

где μ_{Gd} — магнитный момент ионов Gd^{3+} , μ_{extra} — дополнительный вклад в магнитный момент, связанный с магнетизмом ионов кобальта и кислородных дырок. Мы оценили величину дополнительного вклада, полагая фактор спектроскопического расщепления $g = 2$ для ионов Gd^{3+} . Видно, что магнитные дефекты, связанные с зарядовой компенсацией, вызывают увеличение магнитного вклада уже при низких температурах. Парамагнитная температура Кюри отрицательна во всех исследованных образцах, что указывает на преобладание антиферромагнитного (АФМ) взаимодействия в области низких температур. Величина Θ_{LT} для упорядоченного состава почти в два раза меньше, чем для разупорядоченного. Ослабление АФМ-взаимодействий в образце GSC-ord может быть связано как с эффектами упорядочения (в GSC-ord слои, содержащие магнитные атомы Gd, пространственно разделены слоями немагнитных атомов Sr), так и с увеличением ФМ-вклада, связанного с появлением магнитных дефектов в В-подрешетке и «магнитных» дырок.

Полевые зависимости намагниченности исследуемых перовскитов представлены на рис. 7. При $T = 2$ К в полях до 50 кЭ наблюдается быстрый рост намагниченности, выше 50 кЭ намагниченность линейно зависит от поля и не достигает насыщения даже при $H = 90$ кЭ. Остаточная намагниченность M_r и магнитная восприимчивость χ , определенные из линейного участка зависимости $M(H)$ в области сильных полей, приведены в табл. 5. С учетом кон-

Таблица 5. Магнитные параметры замещенных кобальтитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$

	μ_{eff}^{exp} , $\mu_B/\text{форм. ед.}$	μ_{eff}^{extra} , $\mu_B/\text{форм. ед.}$	Θ_{LT} , К	T_N, T_f , К	M_r , $\mu_B/\text{форм. ед.}$	χ , $(\mu_B/\text{форм. ед.})/\text{Э}$
$GdCoO_3$	7.33	—	-6.34	3.3	5.80	$11.65 \cdot 10^{-6}$
$Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.74}\text{-dis}$	3.09	1.80	-5.33	250	0.62	$2.08 \cdot 10^{-6}$
$Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}\text{-ord}$	2.88	1.41	-2.97	362	0.65	$1.66 \cdot 10^{-6}$

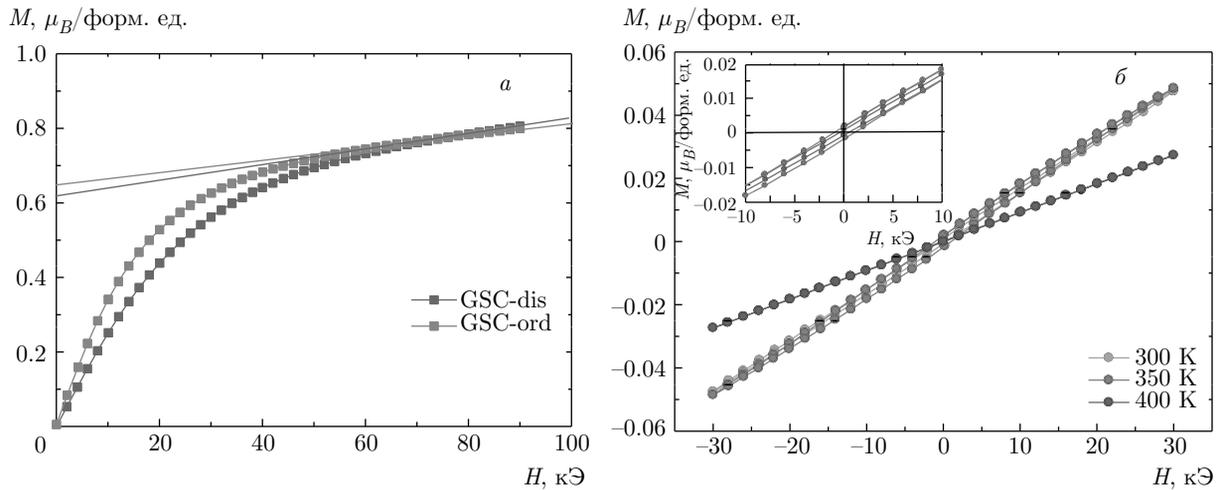


Рис. 7. Кривые намагничивания образцов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ при $T = 2$ К (а) и упорядоченного образца GSC-ord в области магнитного перехода (б). На вставке представлены петли гистерезиса намагниченности при $T = 300, 350$ К

центрации ионов Gd в замещенных составах найденные величины M_r близки к экспериментально установленному значению для $GdCoO_3$ [23, 24].

Таким образом, ориентация магнитных моментов ионов Gd^{3+} в направлении внешнего магнитного поля происходит в полях до 50 кЭ, далее процесс намагничивания связан с дополнительным магнитным вкладом. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ упорядоченного образца GSC-ord в области магнитного перехода представлены на рис. 7б. При $T = 300$ К имеет место узкая, симметричная петля гистерезиса, которая не демонстрирует насыщения. Величина коэрцитивной силы $H_c = 0.46$ кЭ. При $T = 350$ К форма петли сохраняется, но коэрцитивная сила возрастает примерно до 1.0 кЭ. Далее с повышением температуры петля гистерезиса трансформируется в линейную зависимость, характерную для парамагнитного состояния. Отметим, что измерения полевой зависимости намагниченности разупорядоченного образца GSC-dis при данных температурах обнаружили парамагнитное поведение, что находится в согласии с данными температурных измерений (не показаны на рисунке).

3.4. Теплоемкость и тепловое расширение

Температурные зависимости молярной теплоемкости упорядоченного и разупорядоченного перовскитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ представлены на рис. 8а. Для GSC-ord при $T_M = 358$ К видна особенность, связанная с магнитным переходом. Температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ показаны на рис. 8б. С повышением температуры объем образцов растет, что обусловлено фоновым ангармоническим вкладом, однако при $T_M = 260$ К и $T_M = 353$ К соответственно для GSC-dis и GSC-ord имеется излом, связанный с изменением вклада в тепловое расширение. Указанные особенности ярко проявляются на температурной зависимости коэффициента теплового расширения, приведенной на рис. 8в. Особенность при T_M более выражена для образца GSC-ord. Скачок коэффициента теплового расширения и слабая аномалия в теплоемкости при T_M коррелируют с данными магнитных измерений.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В результате частичного замещения ионов Gd^{3+} ионами Sr^{2+} в нестехиометрических по кислороду

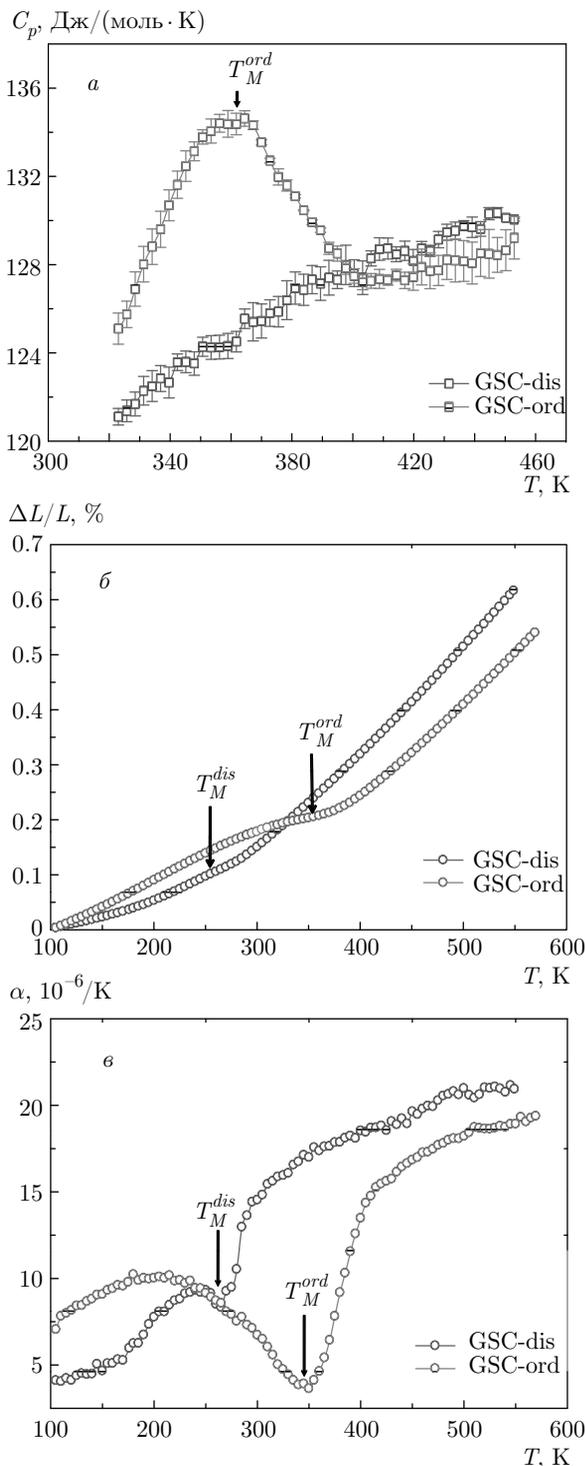


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости (а), теплового расширения (б) и коэффициента теплового расширения (в) упорядоченного и разупорядоченного перовскитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$

кобальтитах наряду с вакансиями кислорода возникают дефекты, связанные с процессом зарядовой компенсации. Концентрация таких дефектов зависит от того, в подсистеме какого иона они возникают. Если предположить, что такими дефектами являются ионы переходного элемента (появление ионов Co^{4+}), то их концентрация определяется как $n(Co^{4+}) = x - 2\delta$ на форм. ед. и при $\delta = x/2$ стремится к нулю. Концентрация таких дефектов должна достигать 0.2 и 0.4 Co^{4+} /форм. ед. в образцах соответственно GSC-ord и GSC-dis. Ион $Co^{4+}(3d^5)$ может находиться в трех спиновых состояниях: $t_{2g}^3 e_g^2$ (HS, $S = 5/2$), $t_{2g}^4 e_g^1$ (IS, $S = 3/2$), $t_{2g}^5 e_g^0$ (LS, $S = 1/2$), каждое из которых характеризуется неспаренными электронами и, следовательно, обладает магнитным моментом.

Степень окисления всех входящих в соединение элементов является нетривиальным вопросом. Данные по рентгеновскому поглощению исследуемых образцов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ указывают на то, что оксидное состояние ионов кобальта слабо зависит от замещения. Это должно привести к появлению дефектов (дырок) в кислородной подсистеме, число которых

$$n(O2p) = 2 - \frac{6-x}{3-\delta}.$$

В исследуемых составах концентрация кислородных дырок определена как 0.08 и 0.14 на форм. ед. соответственно для GSC-ord и GSC-dis. Дырка на кислороде ($S = 1/2$) может выступать как самостоятельный магнитный центр или входить в состав магнитных комплексов.

Таким образом, кроме ионов Gd^{3+} источниками магнетизма в системе $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ могут служить ионы Co^{3+} в октаэдрической координации в высокоспиновом или промежуточнospиновом (IS) состоянии, ионы Co^{3+} в координации, отличной от октаэдрической, дырки в $O2p$ -состояниях, если зарядовая компенсация происходит в кислородной подрешетке, а также ионы Co^{4+} , если процесс компенсации затрагивает подрешетку переходного элемента. Разделить вклад каждого из них представляется сложной задачей.

В исследуемых кобальтитах при одинаковом уровне замещения ($x = 0.9$) эффекты упорядочения в различных подрешетках приводят к неравновесному возмущению обмена. При этом возможны несколько основных путей влияния упорядочения на магнетизм системы $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. Первый из них сводится к эффекту диамагнитного разбавления в А-подрешетке, когда исключение из обмена части ионов Gd^{3+} приводит к пространственной

неоднородности обмена. Поскольку потенциал взаимодействия между ближайшими ионами Gd^{3+} изменяется с расстоянием пропорционально r^{-3} , можно ожидать, что в упорядоченной структуре GSC-ord, где магнитоактивные ионы Gd, локализованные в слое A1, пространственно разделены слоем немагнитных ионов A2(Sr), перекрытие волновых функций будет значительно меньше, чем в случае неупорядоченного образца GSC-dis, в котором ионы Gd и Sr беспорядочно смешены в А-позиции, увеличивая тем самым вероятность перекрытия. Ослабление обменной связи между ионами Gd находит отражение в уменьшении парамагнитной температуры Кюри Θ_{LT} , определенной из анализа низкотемпературной магнитной восприимчивости. Второй путь предполагает как качественное, так и количественное влияние анионного упорядочения на магнитное состояние ионов В-подрешетки. В количественном плане наиболее заметными оказались различия магнитного поведения упорядоченного и разупорядоченного составов, а также значения температур замерзания T_f магнитных моментов. Особенно ярко это проявляется вблизи магнитных переходов, где усиление ФМ-вклада для состава GSC-ord приводит к значительной величине FC-намагниченности.

Кислородные вакансии и связанные с ними магнитные состояния ионов Co^{3+} в пирамидальном окружении выступают в качестве неоднородностей магнитной структуры, в частности, существенную роль играют ионы кобальта в бипирамидах [25], которые уже при низких температурах могут быть в IS- или HS-состоянии [26]. В случае разупорядоченного состава GSC-dis эти неоднородности случайным образом распределены в узлах кристаллической решетки. Признаки неоднородности проявляются в виде размытия хода кривых $M(T)$ вблизи магнитного перехода, ярко выраженного для данного образца. На кривой $M_{ZFC}(T)$ наблюдается широкий корреляционный максимум, который сдвигается в область меньших температур по сравнению с упорядоченным образцом GSC-ord. Такое поведение намагниченности характерно для систем, в которых существует широкий набор магнитных областей с дисперсией интенсивностей обменных взаимодействий.

Температура замерзания магнитных моментов ФМ-областей, определенная как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой, составляет $T_f = 170$ К. Наибольший вклад в намагниченность дают области с эффективной температурой $T_M = 250$ К, полученной по максимуму первой производной зависимости $M_{ZFC}(T)$. Увеличение степени

упорядочения анионных вакансий приводит к появлению сильнокоррелированных магнитных областей, внутри которых спины связаны ферромагнитно. Температура замерзания магнитных моментов $T_f = 362$ К достаточно надежно может быть установлена для образца GSC-ord. Полагая, что величина T_f определяет средний диаметр ФМ-кластеров, мы можем сказать, что возрастание T_f в упорядоченном образце свидетельствует об увеличении среднего размера ФМ-кластеров.

В результате систематического исследования кристаллической структуры, магнитных и тепловых свойств кобальтитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ установлено следующее. Упорядочение анионных вакансий в большей степени влияет на магнитные свойства системы, приводя к усилению ферромагнетизма (увеличение температуры магнитного перехода и магнитного момента). Упорядочение в А-подрешетке сводится к ослаблению АФМ-взаимодействий Gd-Gd. Это связано с тем, что главным взаимодействием в системе является ФМ-обмен между ионами Co в В-позиции. На этот обмен упорядочение ионов Gd в А-позиции влияет слабо. В то же время упорядочение кислородных вакансий и, следовательно, пространственное распределение магнитоактивных ионов Co в пирамидальном окружении играют решающую роль в магнитном состоянии системы на фоне растущего магнитного вклада ионов Co^{3+} в октаэдрическом окружении, вовлеченных в спиновый кроссовер $LS \rightarrow (HS/IS)$. Все физические величины, исследованные в данной работе, показали четко выраженные аномалии при 260 К и 360 К соответственно для разупорядоченного и упорядоченного образцов.

Измерения спектров рентгеновского поглощения указывают на то, что способ зарядовой компенсации в исследуемых кобальтитах сложнее, чем предполагалось ранее по аналогии с манганитами [27], и наряду с изменением электронного состояния кобальта происходит частичное изменение зарядового состояния ионов кислорода. Если предположить, что в соответствии с требованием сохранения локальной электронейтральности дырки в $O2p$ -состояниях локализуются вблизи узлов замещения Gd^{3+}/Sr^{2+} , т.е. в плоскостях $[Gd_{0.1}Sr_{0.4}O_{0.5-0.4\delta}]$, то это приведет к появлению корреляции между пространственным распределением Gd^{3+}/Sr^{2+} и кислородных дырок $O2p$. В случае образцов GSC-dis это распределение носит случайный характер, тогда как для образцов GSC-ord имеются признаки определенного порядка. Кислородная дырка может давать дополнительный

вклад в намагниченность как самостоятельный парамагнитный центр или участвовать в обменной связи с магнитными ионами Gd и Co, создавая обменно-связанные магнитные комплексы.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Л. А. Соловьеву за предоставление рентгеноструктурных данных и М. С. Платуну за помощь в проведении рентгеноспектральных измерений.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 17-02-00826, 16-02-00507, 18-52-00017 Бел_а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (СП-1844.2016.1). Рентгеноспектральные измерения были проведены на оборудовании уникальной научной установки (УНУ) «Курчатовский источник синхротронного излучения», финансируемой Министерством образования и науки Российской Федерации (идентификатор проекта RFMEFI61917X0007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
2. M. James, L. Morales, and K. Wallwork, *Physica B* **199**, 385 (2006).
3. M. James, T. Tedesco, D. J. Cassidy, and R. L. Withers, *Mater. Res. Bull.* **40**, 990 (2005).
4. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, and B. Ravreau, *J. Appl. Phys.* **112**, 013916 (2012).
5. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Д. В. Карпинский, И. О. Троянчук, В. Ю. Помякушин, Д. В. Шептяков, Письма в ЖЭТФ **88**, 608 (2008).
6. S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, E. V. Rabchevskii, V. A. Dudnikov, S. G. Ovchinnikov, and A. G. Anshits, *Chem. Comm.* **50**, 6112 (2014).
7. R. Liu, Y. Xuan, and Y. Q. Jia, *Mater. Chem. Phys.* **57**, 81 (1998).
8. L. Moggi, F. Prado, C. Jiménez, and A. Caneiro, *Sol. St. Ionics* **240**, 19 (2013).
9. Q. Yin and Y. S. Lin, *Sol. St. Ionics* **178**, 83 (2007).
10. Z. H. Yang and Y. S. Lin, *Sol. St. Ionics* **176**, 89 (2005).
11. В. А. Дудников, С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, К. Р. Мичел, Г. С. Патрин, Г. Ю. Юркин, ЖЭТФ **141**, 1 (2012).
12. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, V. A. Dudnikov, S. N. Vereshchagin, and N. S. Perov, *J. Magn. Magn. Mater.* **383**, 162 (2015).
13. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
14. М. С. Платунов, В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, Л. А. Соловьев, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин, П. В. Дороватовский, С. Н. Верещагин, К. А. Шайхутдинов, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 214 (2016).
15. Ю. С. Орлов, В. А. Дудников, М. В. Горев, С. Н. Верещагин, Л. А. Соловьев, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 689 (2016).
16. J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89 (1969).
17. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
18. L. A. Solovyov, *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 743 (2004).
19. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, *Mater. Res. Bull.* **40**, 257 (2005).
20. O. Haas, R. Struis, and J. M. Mc Breen, *J. Sol. St. Chem.* **177**, 1000 (2004).
21. G. Thornton, I. W. Owen, and G. P. Diakun, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 417 (1991).
22. M. G. Kim, Y. S. Im, E. J. Oh, K. H. Kim, and C. H. Yo, *Physica B* **229**, 338 (1997).
23. В. А. Дудников, Д. А. Великанов, Н. В. Казак, С. Р. Мичел, J. Bartolome, A. Arauzo, С. Г. Овчинников, Г. С. Патрин, ФТТ **54**, 74 (2012).
24. N. B. Ivanova, J. Bartolomé, A. Figueroa, J. Blasco, A. Arauzo, M. S. Platonov, V. V. Rudenko, and N. V. Kazak, *Sol. St. Phenom.* **168–169**, 501 (2011).
25. Т. Н. Васильчикова, Т. Г. Кузьмова, А. А. Каменев, А. Р. Кауль, А. Н. Васильев, Письма в ЖЭТФ **97**, 38 (2013).
26. Z. Hu, Hua Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
27. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).