

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 YBaCo_4O_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 ΔM 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 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 Ln^{3+} содержат ионы кобальта смешанной валентности Co^{2+} ($3d^7$, $S = 3/2$) и 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 CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно 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 YBaCo_4O_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 $\text{R}3$ -ионами температура структурного перехода T_S монотонно понижается при уменьшении радиуса $\text{R}3$ -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 Y^{3+} на ионы 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 Ca^{2+} и иттрия Y^{3+} ниже температуры 280 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 Co^{2+} к тетраэдрическим позициям $\text{Co}2$ и $\text{Co}3$ 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 $\text{R}3$ -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 YBaCo_4O_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 ± 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 Co^{3+} образца до ионов 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 ± 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.

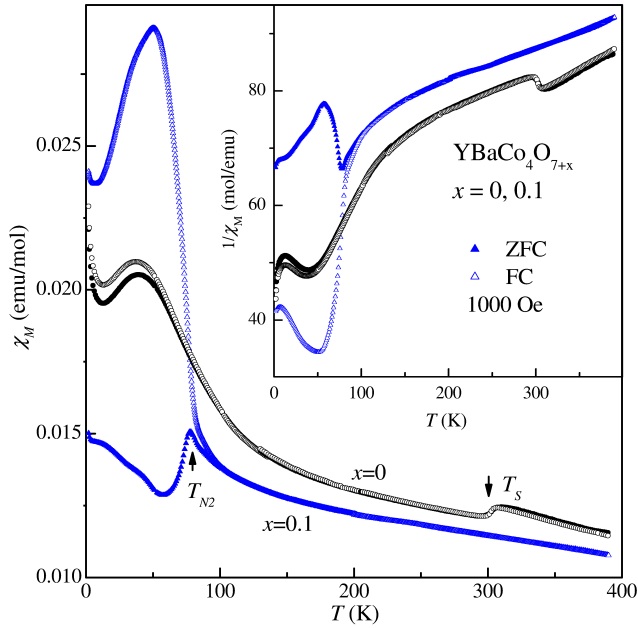


Рис. 1. Температурная зависимость молярной восприимчивости $\chi_M(T)$ и обратной молярной восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ (вставка) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы)

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 χ_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 χ_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,

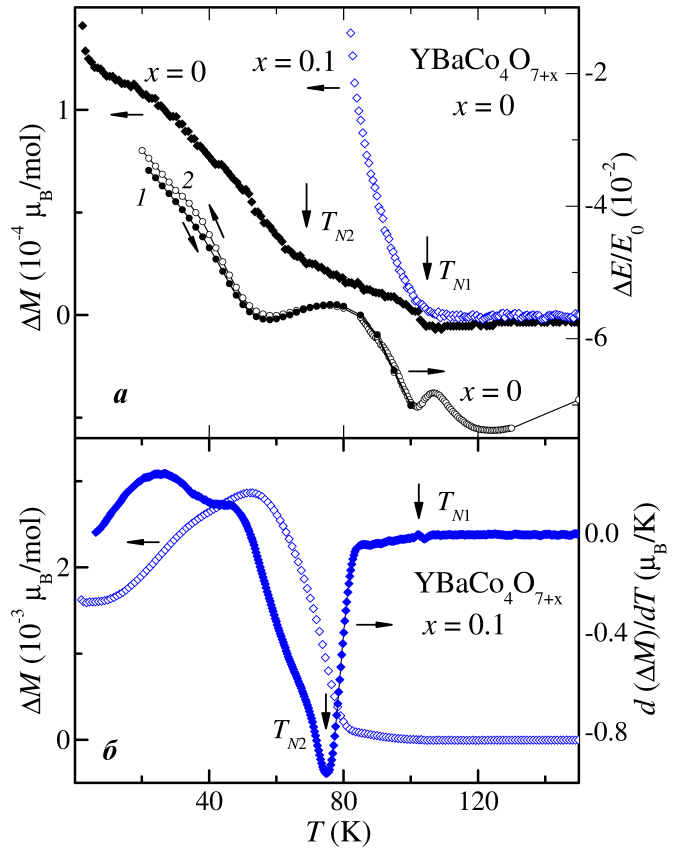


Рис. 2. а) Температурные зависимости индуцированного полем магнитного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (термоостаточная намагниченность, левая ось) и относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0(T)$ (правая ось) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x = 0, 0.1$. б) Температурные 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 YBaCo_4O_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 YBaCo_4O_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

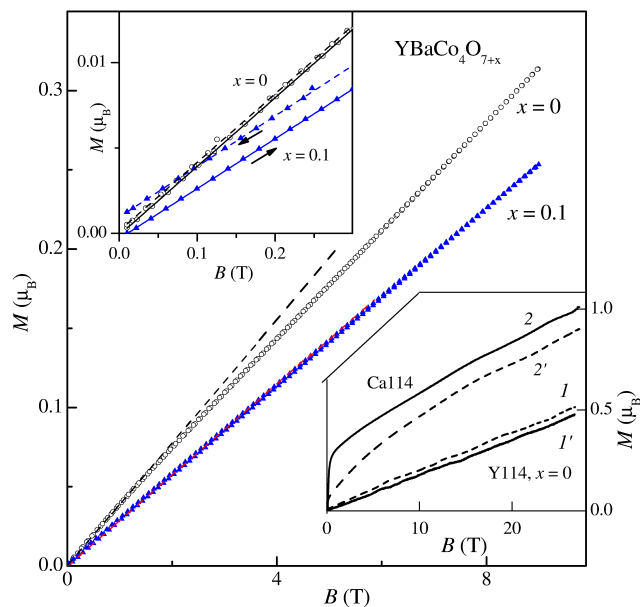


Рис. 3. Намагниченность образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии при $T = 2 \text{ К}$. На вставках показана намагниченность в слабых (верхняя вставка, $T = 2 \text{ К}$) и сильных (нижняя вставка, YBaCo_4O_7 : кривая 1 — $T = 80 \text{ К}$, 1' — $T = 160 \text{ К}$; $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+x}$: 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 кЭ и мало меняется при увеличении температуры от 80 до 210 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 Co^{2+} и 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 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 $(\text{La}_x\text{R}_{1-x})(\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+})\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ca, Ba, Sr}$) 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 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 YBaCo_4O_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 ΔM типично для параметра порядка магнитного фазового перехода. При этом аномалии на упругих характеристиках стехиометрического образца YBaCo_4O_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 ΔM 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).