

ОСОБЕННОСТИ УПРУГИХ, МАГНИТНЫХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

З. А. Казей^{a*}, В. В. Снегирев^a, Г. П. Воробьев^a, Ю. Ф. Попов^a,

Д. К. Вялых^a, Л. П. Козеева^b, М. Ю. Каменева^b

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

^b Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 25 января 2016 г.

Экспериментально исследованы структурные, упругие, магнитные и магнитоэлектрические характеристики мультиферроика $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ и проведено их сравнение с характеристиками родственного кобальтита YBaCo_4O_7 , в котором ионы Ca^{2+} замещены ионами Y^{3+} . Для ферримагнитного $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, в отличие от фрустрированного магнетика YBaCo_4O_7 , смягчение модуля Юнга и гистерезис на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в парамагнитной области невелики, а аномалия при магнитном переходе, наоборот, увеличивается почти на порядок. Это отличие может свидетельствовать о различном характере развития дальнего магнитного порядка для двух кобальтитов. Отмечается корреляция между величиной искажения кристаллической структуры, снимающей фрустрации обменных взаимодействий, и магнитным поведением исследованных кобальтитов. Обнаружен двухступенчатый характер кривых намагничивания Ca -кобальтита ниже 15 К, который может свидетельствовать о существовании метастабильного состояния, возникающего в сильном магнитном поле. Исследования продольного и поперечного магнитоэлектрических эффектов в импульсном магнитном поле показывают, что величина эффекта максимальна вблизи T_C и меняет характер с линейного на квадратичный при переходе через эту температуру.

DOI: 10.7868/S0044451016120130

1. ВВЕДЕНИЕ

Семейство кобальтитов $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (Ln — лантанид или Y, Ca), обнаруживающее необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в $3d$ -подсистеме, интенсивно исследуется в последнее десятилетие [1–6]. Кобальтиты $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ (кобальтиты семейства 114) имеют каркасную тетраэдрическую структуру, в которой магнитная решетка Co с высокоспиновыми катионами $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в тетраэдрах CoO_4 описывается как упаковка чередующихся вдоль тригональной оси c треугольных слоев и слоев Кагоме [1, 2, 7, 8]. Двумерная решетка Кагоме, состоящая из треугольников, соединенных углами, хорошо известна как структурная топо-

логия, приводящая к геометрической фрустрации. Геометрические фрустрации, которые свойственны как решетке Кагоме, так и треугольной решетке и которые могут сниматься в результате структурного фазового перехода, сопровождающегося деформацией октаэдров CoO_4 обуславливают формирование нетривиальных магнитных состояний в кобальтитах $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ [9, 10].

Кристаллическая структура кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной пространственной группой $P6_3mc$ [11–13] или тригональной группой $P31c$ [14, 15], являющейся подгруппой группы $P6_3mc$. Гексагональная структура $P6_3mc$ образована тетраэдрами CoO_4 , объединенными общими углами, в которой катионы Ln и Ba занимают соответственно октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке. Неоднозначность пространственной группы (гексагональной $P6_3mc$ для $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ [11] или тригональной $P31c$ для YBaCo_4O_7 ,

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

TmBaCo₄O₇ [15]) не играет принципиальной роли для большинства физических характеристик.

При понижении температуры структура большинства кобальтитов LnBaCo₄O₇ испытывает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождаемого аномалиями магнитных и электрических свойств. Критическая температура T_S структурного фазового перехода монотонно понижается при уменьшении радиуса редкоземельного (РЗ) иона от 310 К для Y-соединений до 165 К для Lu-соединений [16–18], так что начиная с Er-кобальтита фазовый переход происходит при температуре ниже 280 К.

Для низкотемпературной фазы различными авторами была определена орторомбическая $Pbn2_1$ или моноклинная Cs симметрия, первая из которых имеет место для большинства соединений семейства [15]. Орторомбическое искажение невелико и составляет для Yb-кобальтита, например, величину

$$\varepsilon_o = \frac{1}{a_o} \left(a_o - \frac{b_o}{\sqrt{3}} \right) = -6.1 \cdot 10^{-3}$$

($a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$, $a_h = b_h$ — параметры гексагональной решетки) [14]. Искажение структуры при этом фазовом переходе меняет геометрию обменных связей, что должно сказываться далее на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме, которые имеют место при $T_N < T_S$ [17, 19]. О величине обменного взаимодействия в Co-подсистеме этого семейства можно судить, например, по значению парамагнитной температуры $\Theta_{CW} = -508$ К в законе Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости YBaCo₄O₇ [1]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок, однако, устанавливается при существенно более низкой температуре $T_N \approx 110$ К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [1, 20].

Поведение CaBaCo₄O₇ сильно отличается от поведения других кобальтитов LnBaCo₄O₇ с ионами Ln = Dy–Lu, Y, которые ведут себя как фрустрированные магнетики [1]. Считается, что CaBaCo₄O₇ кристаллизуется в нецентросимметричной фазе $Pbn2_1$, т.е. высотемпературный фазовый переход к центросимметричной фазе едва ли происходит ниже точки плавления. Искажение структуры в CaBaCo₄O₇ является наибольшим для семейства кобальтитов [4] и в большей степени, снимая фрустрацию, способствует развитию ниже $T_C = 64$ К ферромагнитного порядка. Несмотря на то что кристаллические структуры двух кобальтитов с диамагнитными ионами кальция Ca²⁺ и иттрия Y³⁺ ниже 280 К подобны, их магнитное поведение

существенно различается. Кроме геометрических фрустраций, которые в значительной степени сняты в CaBaCo₄O₇ за счет большей деформации слоев Кагоме, на это оказывает влияние также большое различие в соотношениях между разновалентными катионами Co²⁺/Co³⁺ для двух соединений. Кроме того, для Ca-кобальтита, в отличие от других соединений семейства 114, экспериментальные результаты по нейтронной дифракции позволяют предположить наличие зарядового упорядочения разновалентных ионов кобальта с предпочтением ионов Co²⁺ к тетраэдрическим позициям Co2 и Co3 в слоях Кагоме [4].

Нецентросимметричная пространственная группа $Pbn2_1$ с полярной осью c обуславливает специфические электрические свойства Ca-кобальтита, в частности, наличие спонтанной электрической поляризации во всем температурном диапазоне от 4 до 293 К [6]. Магнитное упорядочение в CaBaCo₄O₇ вызывает, согласно исследованиям на поликристаллических образцах, дополнительный вклад в поляризацию ниже 64 К, подтверждая существование несобственного сегнетоэлектричества [6]. Как и для большинства несобственных антиферромагнитных сегнетоэлектриков, магнитная структура CaBaCo₄O₇ имеет неколлинеарные спины кобальта, но в отличие от последних он обладает ниже $T_C \approx 64$ К небольшим ферромагнитным моментом вдоль легкой оси b . Дальнейшие детальные экспериментальные исследования на монокристаллах CaBaCo₄O₇ свидетельствуют о его пироэлектрическом (а не сегнетоэлектрическом) поведении в парамагнитном и в магнитоупорядоченном состояниях [21].

Спонтанная электрическая поляризация P_0 в кобальтитах в полярной орторомбической фазе $Pbn2_1$, возникающей ниже структурного фазового перехода, и дополнительный вклад $\Delta P(T, H)$ в поляризацию за счет магнитного упорядочения представляют отдельный аспект исследований. Твердотельные материалы, имеющие полярную кристаллическую структуру, а также несобственные сегнетоэлектрики/мультиферроики, для которых спонтанная электрическая поляризация (или ее изменение) связана со специфическим дальним магнитным порядком, продолжают привлекать повышенный интерес исследователей в физике конденсированного состояния. Их исследования важны как для понимания природы спонтанной и индуцированной полем электрической поляризации и способов ее увеличения, так и для выявления новых возможностей применений этих материалов. В частности, обна-

ружение электрической поляризации, переключаемой магнитным полем в системах типа TbMnO_3 и TbMn_2O_5 [22, 23], открывает новые пути к развитию новых многофункциональных устройств. Изменение внутренней электрической поляризации при изменении температуры материала и возникновение переключаемых сегнетоэлектрических состояний при фазовом переходе, когда пропадает центр инверсии, дают основу для создания датчиков инфракрасного излучения, сегнетоэлектрической оперативной памяти и др. Для практических применений мультиферроиков принципиально важны магнитоэлектрическое взаимодействие и максимально высокая электрическая поляризация [24]. Поэтому большое, если не сказать рекордное, спин-индуцированное изменение поляризации, около 17 мКл/см^2 , ниже 64 К в $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ может иметь важное практическое значение и позволяет отнести его к новому поколению магнитных сегнетоэлектриков [21].

В настоящей работе исследуются упругие, магнитные и магнитоэлектрические свойства и их аномалии при магнитном фазовом переходе в мультиферроике $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ и проводится сравнение этих характеристик для двух родственных кобальтитов с немагнитными ионами Ca^{2+} и Y^{3+} .

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования упругих, магнитных и магнитоэлектрических свойств проводились на поликристаллических образцах $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, синтезированных по керамической технологии из смеси карбонатов CaCO_3 (х. ч.), BaCO_3 (ос. ч.) и оксида Co_3O_4 (ч. д. а.) с многократным обжигом на воздухе. Карбонаты предварительно отжигали при 400°C , оксид кобальта — при 700°C . Стехиометрическую смесь тщательно перетирали в агатовой ступке с использованием ацетона, загружали в корундовый тигель, уплотняли и помещали в печь с омическим нагревом. Отжиг проводили многоступенчато при температурах $900, 1000, 1050^\circ\text{C}$ в течение 20 ч с промежуточным перетиранием. После отжига при 1000°C на окончательном этапе порошок прессовали в таблетки. Каждый этап синтеза завершали закалкой образца на воздухе для предотвращения разложения фазы 114. Содержание кислорода в керамиках после такого отжига было близко к 7.0. Плотность керамических образцов составляла $75\text{--}80\%$ от плотности кристалла.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс» на CoK_α -излучении без монохроматора. Все линии на рентгенограмме исследуемого образца $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ при комнатной температуре индифференцировались в рамках орторомбической (искаженной тригональной) кристаллической структуры. Образец содержал небольшую линию (интенсивность которой составляла примерно 2% от максимальной) при $2\theta = 42.6^\circ$, соответствующую неидентифицированной примесной фазе. Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов $18\text{--}120^\circ$ с использованием пакета программ Full_Prof позволил определить значения параметров a_0, b_0, c_0 элементарной ячейки и величину ромбического искажения тригональной ячейки.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте примерно 110 кГц в интервалах температур $4\text{--}140 \text{ К}$ и $80\text{--}300 \text{ К}$ на автоматизированной установке (детали установки описаны в работе [25]). При измерениях для каждой температуры снималась амплитудно-частотная характеристика $A(f)$ в области резонанса, из которой методом математической обработки получалась сглаженная амплитудно-частотная характеристика $A_{sm}(f)$, позволяющая определить амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса. Температурные зависимости частот и амплитуд резонанса и антирезонанса позволяли определять изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур. Высокая чувствительность упругих характеристик к фазовым переходам различной природы позволяет использовать их в качестве эффективного метода изучения особенностей этих переходов в кобальтитах.

Измерения намагниченности были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 кЭ (время нарастания 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. Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных. Эта обработка позволяла получить сглаженные функции намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$.

Электрическая поляризация изучалась с помощью измерения электрического заряда, индуцированного импульсным магнитным полем на образце, что является наиболее подходящим методом

для процессов при малых временах измерений [26]. На грани исследуемого образца, перпендикулярные направлению измеряемой поляризации, наносились электроды из серебряной пасты или эпоксидной смолы с проводящим наполнителем. Электроды подключались коаксиальным кабелем к электрометру (с входным сопротивлением 10^{11} – 10^{12} Ом), представляющему собой катодный повторитель на электрометрических лампах ЭМ-8, ЭМ-12. Для понижения входной емкости и повышения зарядовой чувствительности электрометров при измерении малых величин индуцированной поляризации $\Delta P(H)$ использовался триаксильный кабель с двойным экраном, средний экран которого подключался к выходу электрометра. Для получения неискаженной зависимости поляризации $\Delta P(H)$ необходимо выполнение соотношения $\tau/\tau_{imp} \gg 1$ (τ – постоянная времени эквивалентной схемы, $\tau_{imp} \sim 10^{-2}$ с – длительность импульса магнитного поля), которое в зависимости от проводимости образцов выполнялось в пределах 10^2 – 10^3 . Калибровка установки с использованием известного образца и учет геометрических размеров исследуемого образца позволяют определять абсолютные значения индуцированной магнитным полем поляризации $\Delta P(H)$, однако не дают возможности измерять полную спонтанную поляризацию.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные и упругие свойства $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

В кобальтите $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, по сравнению с YBaCo_4O_7 при замещении ионов Y^{3+} на ионы Ca^{2+} , меняются соотношение между разновалентными ионами $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, а также параметры элементарной ячейки и степень орторомбического искажения. Сравнение рентгенограмм Ca- и Y-соединений при комнатной температуре показывает, что при замещении в соответствии с увеличением радиуса иона Ca^{2+} по отношению к ионному радиусу Y^{3+} средний параметр решетки $\bar{a}_o = (a_o + b_o/\sqrt{3})/2$ увеличивается (параметр c_o несколько уменьшается). Подтверждается также общая закономерность для серии кобальтитов 114 относительно увеличения неустойчивости гексагональной/тригональной структуры (т. е. повышение температуры структурного перехода) при увеличении радиуса иона Ln. Абсолютная интенсивность линий на рентгенограмме при замещении ионов Y^{3+}

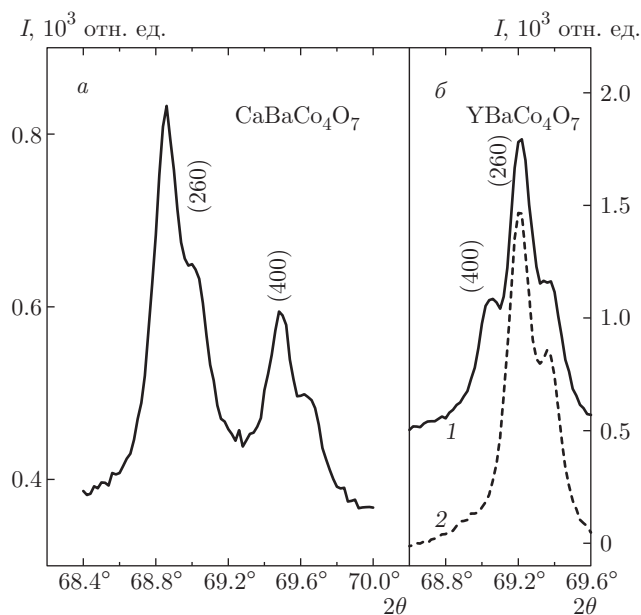


Рис. 1. Дифракционные пики (400) + (260) при $T_{room} = 295$ К для Ca- (а) и Y- (б, кривая 1) кобальтитов $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$. Штрихами показан нерасщепленный пик для неискаженного нестехиометрического образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (кривая 2; смещена по вертикальной оси)

на ионы Ca^{2+} несколько уменьшается, а их полуширина увеличивается, что может свидетельствовать о большей неоднородности Ca-кобальтита.

Величина ромбического искажения $\varepsilon_0 = 10.4 \times 10^{-3}$ для Ca-кобальтита почти на порядок превышает искажение $\varepsilon_0 = 2.2 \cdot 10^{-3}$ в Y-кобальтите (рис. 1б), что хорошо видно из величины расщепления рефлексов (400) + (260). Для сравнения на рис. 1б приведены также данные для нестехиометрического образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, которые соответствуют нерасщепленному дублету ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$). Отметим другое соотношение интенсивностей для расщепленных рефлексов (400) + (260), что может свидетельствовать (при отсутствии текстуры) о другом знаке ромбического искажения структуры. Структурный фазовый переход (или изначальное искажение структуры для Ca-кобальтита), который, как считается, состоит в согласованном повороте жестких локальных полиэдров, сопровождается ромбической деформацией растяжения/сжатия ячейки перпендикулярно оси высокого порядка. При этом три оси типа $\langle h00 \rangle$ или $\langle hh0 \rangle$ (в гексагональной установке) становятся неэквивалентными, что приводит к расщеплению соответствующих пиков на две компоненты с соотношением интенсивностей 2 : 1 или 1 : 2 в зависимости от знака искажения. Струк-

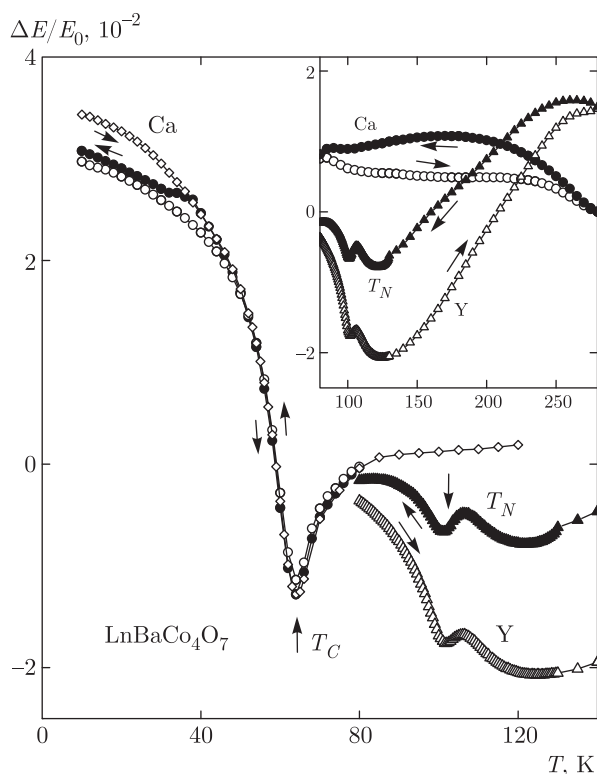


Рис. 2. Зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ для Са- и Y-кобальтитов $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ от температуры при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы) в области магнитного фазового перехода. На вставке показана зависимость $\Delta E/E_0(T)$ в парамагнитной области

турный фазовый переход по-разному меняет геометрию обменных связей и снимает фрустрации обменных взаимодействий в двух родственных кобальтитах с ионами Са и Y. Это приводит далее к различным сценариям развития магнитного упорядочения в этих кобальтитах, что подтверждают сравнительные исследования их упругих и магнитных свойств.

На рис. 2 приведены температурные зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$, $E_0 = E(T = 280 \text{ К})$) двух кобальтитов с ионами Са и Y. Для удобства сравнения зависимости $\Delta E(T)/E_0$ нормированы на значение E_0 при $T = 280 \text{ К}$ в начале температурных измерений. Оба кобальтита ниже комнатной температуры T_{room} имеют ромбическую структуру, причем, как отмечалось, величина ромбического искажения для Са-кобальтита почти на порядок больше. Структурный фазовый переход в RЗ-кобальтитах, как известно, сопровождается смягчением (уменьшением) модуля Юнга при понижении температуры, которое меняется на резкий рост ниже T_S [25]. Для Y-ко-

бальтита видно, что зависимость $\Delta E(T)/E_0$ вблизи T_{room} имеет малый температурный ход, а при понижении температуры скорость смягчения сначала увеличивается, а затем уменьшается при приближении к $T_N = 105 \text{ К}$ (вставка к рис. 2). При температуре магнитного упорядочения наблюдается скачок модуля,

$$\delta E(T_N)/E_0 (\delta E(T_N) = \Delta E(T_N + \Delta T) - \Delta E(T_N - \Delta T)),$$

величина которого составляет $(3-5) \cdot 10^{-4}$. Характерная температура аномалии не меняется при изменении частоты от 110 до 330 кГц, что подтверждает ее связь с фазовым переходом. Аналогичные особенности при магнитном упорядочении обнаруживают упругие модули и других кобальтитов с RЗ-ионами Ln = Но–Lu стехиометрических составов [27, 28].

Для Са-кобальтита при понижении температуры ниже 280 К имеет место рост модуля, соответствующий дебаевскому поведению и продолжающийся до 100–120 К. При дальнейшем понижении начинается смягчение модуля, связанное с магнитным упорядочением, которое достигает максимальной величины $\Delta E(T)/E_0 \approx 2 \cdot 10^{-2}$ при $T_{min} \approx 64 \text{ К}$ и сопровождается резким обратным скачком и дальнейшим ростом. Таким образом, скачок модуля при магнитном переходе примерно в 5 раз больше, чем для Y-кобальтита, а температура перехода T_C совпадает с минимумом на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Отметим также, что для Са-кобальтита имеется еще одна характерная температура (около 40 К), ниже которой возникает необратимость (гистерезис) на температурной зависимости модуля Юнга (и внутреннего трения).

Таким образом, поведение модуля Юнга в парамагнитной области для Y- и Са-кобальтитов сильно различается (см. вставку к рис. 2) и коррелирует с величиной искажения структуры. Для Y-кобальтита, для которого искажение невелико, наблюдается сильное смягчение модуля $\Delta E(T)/E_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$, а скачок при T_N , наоборот, невелик, $\delta E(T_N)/E_0 \approx (3-5) \cdot 10^{-4}$. Это означает, что магнитный порядок развивается постепенно и переходит в дальний при T_N . Отметим, что такое поведение наблюдается также в системах с дальнедействующим характером взаимодействия, например в ян-теллеровских соединениях с доминирующими теллеровскими взаимодействиями через акустические фононы, для которых смягчение упругих модулей за счет ян-теллеровских корреляций начинается значительно выше температуры перехода.

Для Са-кобальтита вплоть до 100 К наблюдается увеличение модуля с понижением температуры,

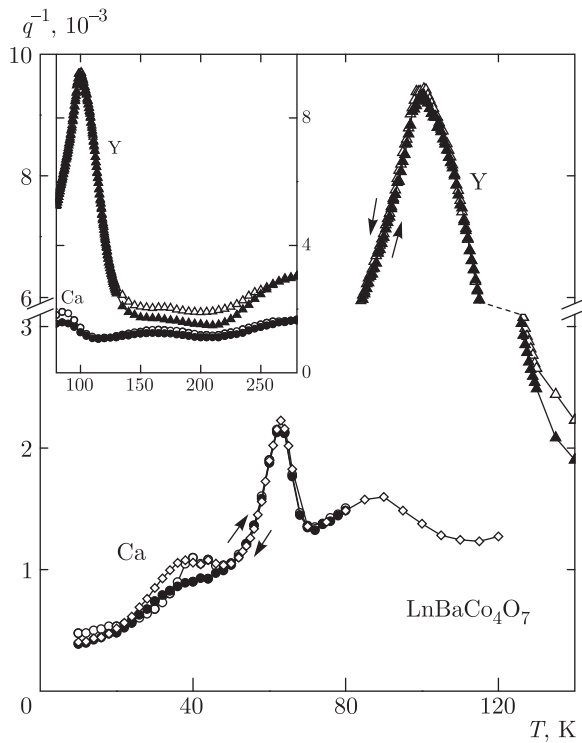


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения q^{-1} для Ca- и Y-кобальтитов $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ от температуры при нагреве (светлые символы) и охлаждении (темные символы) в области магнитного фазового перехода. На вставке показана зависимость $q^{-1}(T)$ в парамагнитной области

характерное для дебаевского вклада решетки в отсутствие фазовых переходов. Установление дальнего магнитного порядка при T_C сопровождается аномалией, которая почти на порядок больше по величине. В образце YBaCo_4O_7 , полученном закалкой и медленным охлаждением, наблюдаются заметные температурные гистерезисы зависимостей модуля и внутреннего трения, а аномалия имеет место практически при одной и той же характерной температуре (см. вставку к рис. 2). Наоборот, для $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ существенно меньший гистерезис на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ в парамагнитной области проявляется только выше 100–120 К, но может приводить к различному температурному ходу $\Delta E(T)/E_0$ в зависимости от предыстории (ср. кривые на рис. 2 и на вставке к нему).

Поведение внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для двух родственных кобальтитов также качественно различается (рис. 3). Для всех чистых кобальтитов с ионами Lu–Dy, Y ранее был обнаружен сильный максимум при $T_{max} \approx 100$ К, который начинает резко нарастать ниже температуры $T \approx 110$ К, близкой

к температуре магнитного упорядочения Со-подсистемы. Величина этого максимума для Y-кобальтита составляет $10 \cdot 10^{-3}$ и несколько меняется для других кобальтитов. Асимметричная форма сильного максимума поглощения при T_{max} для Y-кобальтита позволяет предположить, что он состоит из двух максимумов при T_1 и $T_2 \approx T_N$. Максимум при более низкой температуре $T_1 \approx 90$ К отчетливее проявляется для нестехиометрических образцов без хорошего дальнего порядка, для которых максимум при T_N сильно уменьшается или совсем пропадает [29, 30]. Максимум при $T_1 \approx 90$ К, однако гораздо более слабый, наблюдается также и для Ca-кобальтита, а при T_C имеет место второй максимум поглощения $2.5 \cdot 10^{-3}$. Отметим также, что для Ca-кобальтита имеется еще одна особенность на кривой поглощения при характерной температуре около 40 К, ниже которой возникает гистерезис на температурной зависимости модуля Юнга.

3.2. Магнитные и магнитоэлектрические свойства $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

Искажение структуры Ca-кобальтита снимает фрустрации обменных взаимодействий и сказывается далее на его магнитном поведении. В частности, более сильное искажение структуры (наряду с изменением соотношения разновалентных магнитных ионов $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) приводит к изменению знака и величины обменных констант и к ферромагнитному типу упорядочения в Со-подсистеме. Для изучения особенностей магнитного поведения Ca-кобальтита в нашей работе проведены исследования намагниченности и магнитоэлектрического эффекта в импульсном магнитном поле до 280 кЭ. На типичных изотермах намагниченности $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ниже $T_C = 64$ К обнаруживается спонтанный ферромагнитный момент, который при низких температурах достигает величины $M_i = 0.55 \mu_B/\text{мол.}$ (рис. 4, $T = 10, 15, 40$ К). Исходя из электронных конфигураций для высокоспиновых состояний ионов Co^{2+} и Co^{3+} в тетраэдрической координации и без учета орбитального вклада при параллельном упорядочении спиновых моментов двух ионов Co^{2+} ($\mu_i = 3 \mu_B/\text{ион}$) и двух ионов Co^{3+} ($\mu_i = 4 \mu_B/\text{ион}$) следовало бы ожидать, что магнитный момент $M_S = 14 \mu_B/\text{мол.}$ Величина спонтанного момента $M_i = 0.55 \mu_B/\text{мол.}$ при низких температурах очень далека от максимального момента, равного $14 \mu_B/\text{мол.}$ для ферромагнитного упорядочения, и указывает на ферромагнитное и неколлинеарное упорядочение моментов ионов Со.

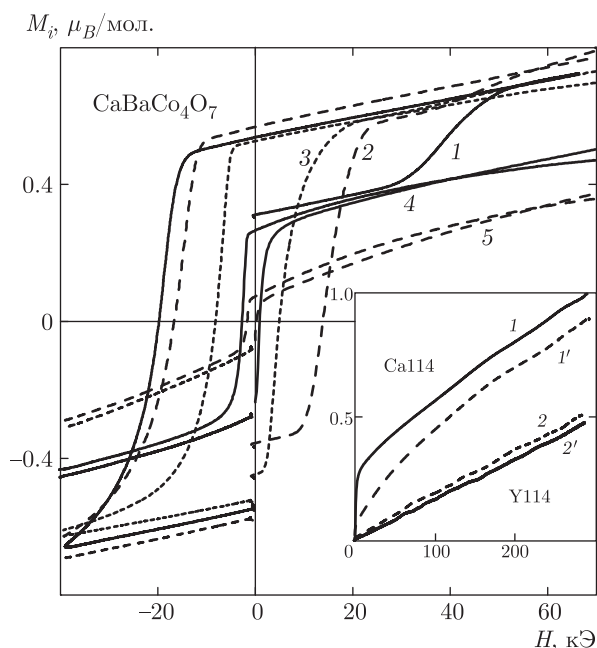


Рис. 4. Изотермы намагниченности $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ в импульсном магнитном поле при различных температурах: кривая 1 — $T = 10$ К; 2 — 15 К; 3 — 40 К; 4 — 60 К; 5 — 65 К. На вставке показаны кривые намагничивания Са- (кривая 1 — $T = 60$ К, 1' — 65 К) и Y- (кривая 2 — $T = 80$ К, 2' — 160 К) кобальтитов вблизи температуры магнитного упорядочения в сильном магнитном поле

При нагревании до $T \approx 40$ К спонтанный момент почти не меняется, тогда как коэрцитивное поле H_C заметно уменьшается. Выше 50 К величина спонтанного момента и коэрцитивное поле H_C резко уменьшаются (рис. 4, $T = 60, 65$ К). Отметим, что остаточный момент образца при измерении в импульсном поле зависит от величины максимального поля в обратной полуволне импульса поля, т. е. от предыстории. Таким образом можно получить, по отношению к прямой полуволне импульса поля, как положительный (кривая 1 на рис. 4), так и отрицательный (кривые 2, 3) остаточные моменты в нулевом поле.

Намагниченность Са-кобальтита в сильном поле $H \approx 280$ кЭ вблизи T_C не превышает $1\mu_B/\text{мол.}$ (см. вставку к рис. 4, кривые 1, 1'), в полях $H > H_C$ намагниченность растет почти линейно и ее наклон dM/dH близок к наблюдаемому для Y-кобальтита. Для соединения YBaCo_4O_7 намагниченность вблизи T_N в поле 280 кЭ не превышает $0.5\mu_B/\text{мол.}$ и мало меняется при увеличении температуры от 80 до 210 К (кривые 2, 2' на вставке к рис. 4). Это указывает на то, что магнитное поведение Са-кобальтита также определяется сильными антиферромагнит-

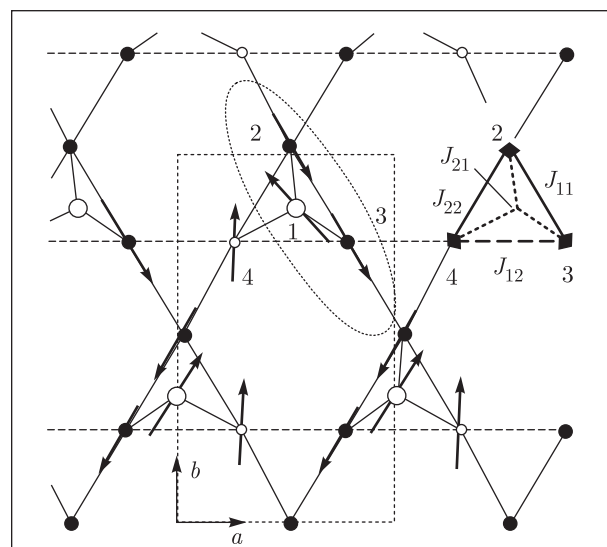


Рис. 5. Фрагмент кристаллической и магнитной структур $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, показывающий неэквивалентные позиции и обменные связи ионов Co_i , ($i = 1-4$) в магнитной ячейке (показаны только ионы Co_i в двух соседних К- и Т-слоях в проекции на плоскость ab)

ными взаимодействиями в кобальтовой подсистеме, которые для двух кобальтитов сравнимы по величине.

Наблюдаемые кривые намагничивания Са-кобальтита ниже T_C находятся в соответствии с его кристаллической и магнитной структурами. Согласно экспериментам по рентгеновской и нейтронной дифракции, ионы кобальта в искаженной структуре занимают четыре неэквивалентные позиции в слоях, чередующихся вдоль оси c (тригональная ось неискаженной структуры): Co_1 в треугольных (Т) слоях и $\text{Co}_2, \text{Co}_3, \text{Co}_4$ в слоях Кагоме (К) [1, 4]. Основным фрагментом структуры являются треугольники из ионов $\text{Co}_2, \text{Co}_3, \text{Co}_4$ в К-слоях, которые в неискаженной структуре связаны эквивалентным сильным антиферромагнитным взаимодействием J_1 (рис. 5). Взаимодействие J_2 этих ионов с ионами Co_1 в двух соседних Т-слоях (апикальные ионы), которое, по-видимому, сравнимо по величине с параметром J_1 в плоскости, приводит к образованию цепочек обменно-связанных спинов вдоль оси c . Все расстояния между ближайшими ионами $\text{Co}_i\text{-Co}_j$ ($i, j = 1-4$) сравнимы по величине (лежат в пределах $3.1-3.3 \text{ \AA}$), т. е. эта группа из ближайших ионов кобальта представляет собой искаженную бипирамиду с треугольным основанием из ионов $\text{Co}_2, \text{Co}_3, \text{Co}_4$ в К-слое и ионов Co_1 в вершинах из Т-слоев. Почти в центре этой бипирамиды расположен ион кислоро-

да O1 (расстояние O1–Co*i* варьируется в пределах 1.8–2.0 Å), через который осуществляется наиболее сильный косвенный обмен между ионами Co*i* (*i* = 2, 3) в К-слое, а также, по-видимому, и между К- и Т-слоями.

При определении равновесной спиновой конфигурации надо учитывать, что каждый из ионов Co2, Co3, Co4 связан также обменным взаимодействием порядка J_1 с двумя другими ионами Co, образующими треугольную группу в К-слое без апикального иона Co1, а локальные магнитные моменты μ_i различных ионов Co*i* заметно различаются. За счет ромбического искажения структуры возникают неэквивалентные по величине обменные взаимодействия J_{11} и J_{12} внутри К-слоя (соответственно между ионами Co2–Co4, Co2–Co3 и Co3–Co4), а также неэквивалентные параметры межслойного обмена J_{21} и J_{22} между ионами Co1 и Co2, Co3, Co4 (неэквивалентные обменные связи показаны на рис. 5 разными типами линий).

Магнитную структуру проще всего представить как цепочки вдоль оси *c* из трех спинов ионов Co1, Co2, Co3, в которых моменты ионов Co1 почти антипараллельны (в пределах 10°) моментам ионов Co2, Co3 (на рис. 5 показан фрагмент структуры в проекции на плоскость *ab*, содержащий один К- и один Т-слой). Момент ионов Co4 ориентирован под углом примерно 150° к моментам ионов Co2, Co3 (все моменты лежат в К- и Т-слоях). Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$, магнитная ячейка совпадает с кристаллографической и содержит две таких цепочки. Взаимная ориентация спинов ионов Co*i* во второй цепочке соответствует изменению знака *x*-проекции $\mu_{x,i}$ (*i* = 1, ..., 4) моментов ионов кобальта вдоль оси *a* на противоположный (рис. 5). Таким образом, результирующий момент ионов Co в магнитной ячейке скомпенсирован вдоль оси *a* и составляет порядка $1\mu_B$ вдоль оси *b*.

Отметим, что более сложная магнитная структура Y-кобальтита обнаруживает общие черты с описанной выше структурой. В ней также можно выделить группу из трех почти антипараллельных спинов ионов Co1, Co2, Co3, которые имеют, однако, проекции вдоль *c* оси. Различие состоит в том, что момент иона Co4 ориентирован под углом около 90° к моменту в этой группе и все цепочки упорядочены антиферромагнитно вдоль осей *a* и *b* так, что результирующий момент в ячейке скомпенсирован.

Интересно отметить, что при низких температурах (ниже 15 К) кривая намагничивания $M(H)$ образца зависит от остаточного момента и для состояний образца с положительным или близким к ну-

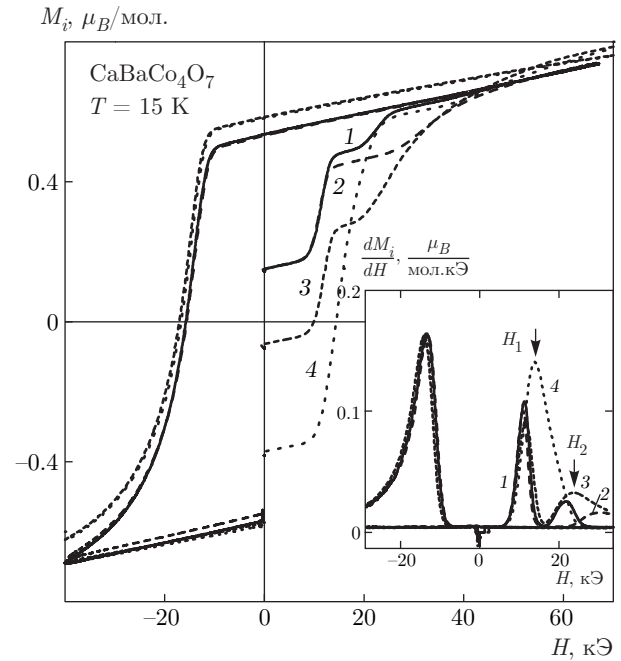


Рис. 6. Изотермы намагниченности CaBaCo₄O₇ в импульсном магнитном поле при $T = 15$ К для состояний с различными остаточными моментами (кривые 1–4). На вставке показаны кривые дифференциальной восприимчивости dM/dH для тех же состояний

лю остаточным моментом имеет, как правило, двухступенчатый характер (рис. 6). Это хорошо видно на кривых дифференциальной восприимчивости dM/dH , полученных из изотерм намагничивания $M(H)$ при $T = 15$ К путем численного дифференцирования со сглаживанием (вставка к рис. 6; номера кривых на вставке, соответствующие разным остаточным моментам, совпадают с номерами на основном рисунке). В некоторых случаях два максимума dM/dH сливаются в один широкий (кривая 4 на вставке к рис. 6). Характерное поле H_1 низкополевого скачка $M(H)$ (или максимума на кривой dM/dH) при $T = 15$ К слабо зависит от остаточного момента, тогда как для высокополевого скачка характерное поле H_2 , как правило, тем выше, чем меньше остаточный момент (ср. кривые 1, 2, 3 на рис. 6). Такое поведение может в принципе быть обусловлено наличием магнитной текстуры, так как при значительной магнитной анизотропии перемагничивание кристаллитов с остаточным моментом против поля может происходить в больших полях скачком. Однако это, на наш взгляд, не объясняет зависимость характера кривых намагничивания от остаточного момента для одного образца, в котором текстура задается при синтезе. Кроме того, аналогичное поведение наблюдается и для другого образца, получен-

ного из керамики той же серии приготовления, т. е. не объясняется возможной магнитной текстурой в образце. Описанные особенности на кривых намагничивания Са-кобальтита ранее не наблюдались и не обсуждались.

При разновалентном замещении ионов Ln^{3+} на ионы Ca^{2+} в структуре уменьшается доля ионов Co^{2+} и увеличивается доля ионов Co^{3+} , имеющих больший магнитный момент, и, таким образом, растет полная намагниченность на формульную единицу. Интересно, что для родственного феррита $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ [31], который имеет такую же химическую формулу и аналогичную структуру, но гексагональную симметрию, при замене ионов Co^{2+} и Co^{3+} на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , имеющие больший магнитный момент, намагниченность $M_i \approx 3.5 \mu_B/\text{мол.}$ и критическая температура $T_C = 260 \text{ К}$ еще больше растут, а анизотропия и коэрцитивное поле H_C уменьшаются.

Магнитные измерения в настоящей работе дополнены исследованиями поперечного $\Delta P_{\perp}(H)$ и продольного $\Delta P_{\parallel}(H)$ магнитоэлектрических эффектов в импульсном магнитном поле до 280 кЭ на том же поликристаллическом образце. Несмотря на то что измерения магнитоэлектрического эффекта на Са-кобальтите проводились ранее в полях до 150 кЭ, в том числе и на монокристаллах, наши исследования в более сильном поле и на другом образце могут дать дополнительную информацию о природе наблюдаемых метастабильных состояний, а также представляют интерес для обнаружения новых индуцированных магнитным полем состояний.

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ является пьезоэлектриком, и его полярная кристаллическая структура и спонтанная поляризация сохраняются, как считается, при нагревании вплоть до температуры плавления. Возникновение магнитного упорядочения при $T_C = 64 \text{ К}$ сопровождается значительным по величине дополнительным вкладом $\Delta P(T, H)$ в поляризацию за счет изменения магнитного состояния, вызванного изменением как температуры, так и магнитного поля. Этот дополнительный вклад достигает рекордной для мультiferроиков величины $\Delta P \approx 17 \text{ мКл/м}^2$ на кристалле вдоль оси c при ориентации поля H вдоль оси b .

Кривые $\Delta P_{\perp}(H)$ и $\Delta P_{\parallel}(H)$ обнаруживают похожее поведение при изменении температуры: эффект максимален вблизи температуры магнитного упорядочения $T_C = 64 \text{ К}$ и быстро убывает при понижении и повышении температуры от T_C . Ниже температуры магнитного упорядочения зависимости $\Delta P_{\perp}(H)$ (изотермы $T = 4.2, 55, 60 \text{ К}$ на рис. 7)

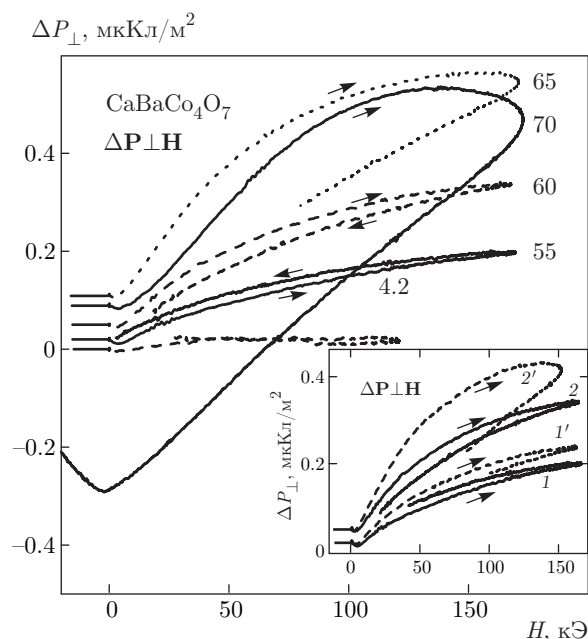


Рис. 7. Изотермы поперечного ΔP_{\perp} магнитоэлектрического эффекта $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ в импульсном магнитном поле при различных температурах T [К] (приведены около кривых, которые смещены вдоль вертикальной оси). На вставке приведены изотермы ΔP_{\perp} до (сплошные линии) и после (штриховые линии) отжига в электрическом поле $E = 0.4 \text{ кВ/см}$ при различных температурах: кривые 1, 1' — $T = 55 \text{ К}$; 2, 2' — 60 К

линейны по полю в не очень сильных полях. Выше T_C зависимости $\Delta P_{\perp}(H)$ обнаруживают квадратичный по полю вклад в слабых полях, который становится более заметным при увеличении температуры (см. изотермы $T = 65, 70 \text{ К}$ на рис. 7). Для лучшего восприятия изотермы на рис. 7 смещены по вертикальной оси на небольшую величину (для каждой кривой на рисунке приведен нуль отсчета $\Delta P_{\perp}(0)$), и на них показаны неполные петли. Вблизи T_C зависимости $\Delta P_{\perp}(H)$ в полях около 150 кЭ приближаются к насыщению 0.5 мКл/м^2 , что близко к величине, наблюдаемой ранее на поликристаллическом образце $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ [6], но на несколько порядков меньше максимальной наблюдаемой на кристалле величины $\Delta P(T) \approx 17 \text{ мКл/м}^2$ [21]. Это означает, что в наших образцах текстура практически отсутствует и вклады от кристаллитов с противоположными ориентациями полярной оси относительно магнитного поля (например, $\mathbf{H} \parallel [001]$ и $\mathbf{H} \parallel [00\bar{1}]$) почти полностью компенсируют друг друга.

При повышении температуры выше 60 К ширина петли на кривых $\Delta P_{\perp}(H)$ заметно растет и становится уже очень большой при 70 К (см. рис. 7). Такой тип петли, когда значение $\Delta P_{\perp}(H)$ на кривой

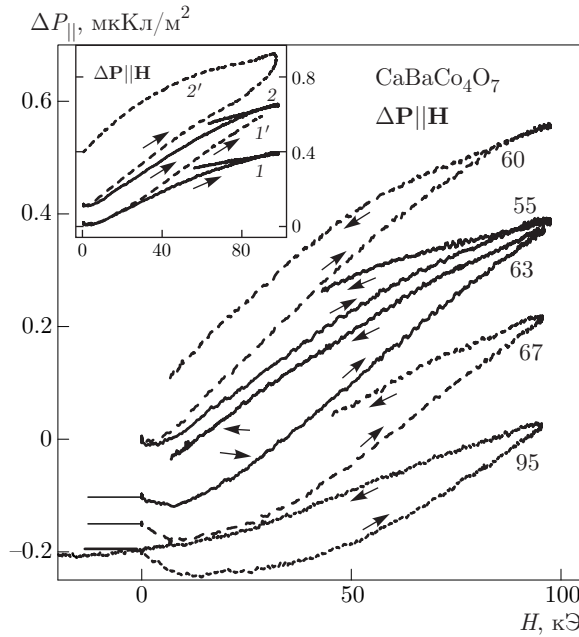


Рис. 8. То же, что на рис. 7, но для продольного $\Delta P_{||}$ магнитоэлектрического эффекта

при увеличении поля по абсолютной величине больше, чем при уменьшении, можно связать со стеканием заряда за счет увеличения проводимости образца при повышении температуры. Петля при более низкой температуре 55 К имеет другой знак и, по-видимому, обусловлена не стеканием заряда, а отставанием поляризации $\Delta P_{\perp}(H)$ от магнитного поля (магнитной вязкостью). Характерно, что никаких особенностей, связанных с метастабильным состоянием на кривых $\Delta P_{\perp}(H)$ (а также на кривых $\Delta P_{||}(H)$), обнаружить не удастся, отчасти потому, что эффект при низких температурах невелик.

Аналогичные закономерности обнаруживают также изотермы продольного магнитоэлектрического эффекта $\Delta P_{||}(H)$ (рис. 8). Отметим только особенности, отличающие продольный эффект от поперечного. Величина индуцированной поляризации $\Delta P_{||}(H)$ в сравнимых полях примерно в полтора раза больше. Выше T_C кривые $\Delta P_{||}(H)$ обнаруживают немонотонную зависимость: в слабых полях величина $\Delta P_{||}(H)$ отрицательна и меняет знак в поле, величина которого зависит от температуры и лежит в интервале 20–40 кЭ. Характер петли гистерезиса свидетельствует о том, что стекание заряда при этих условиях не столь сильное, как при сравнимых температурах в поперечной геометрии. Немонотонная зависимость приводит к петлям гистерезиса типа «бабочки» на кривых $\Delta P_{||}(H)$ при

$T > T_C$ (на рис. 8 не показаны), которые наблюдались ранее на монокристаллическом образце в слабом поле 6 кЭ [21]. Аналогичные петли имеют место, по-видимому, и ниже T_C (см. изотерму при $T = 60$ К на рис. 8), а также для поперечной геометрии в более слабых полях. Однако в этих случаях эффект менее выражен и требует более тщательного исследования.

Интересно сравнить величину и характер магнитоэлектрического эффекта для ферромагнитного Са-кобальтита и антиферромагнитных кобальтитов с РЗ-ионами, например, ионами Но. По всем характеристикам Но-кобальтит близок к Y-кобальтиту и имеет искаженную полярную структуру $Pbn2_1$ ниже температуры структурного фазового перехода T_S , которая для него лежит выше комнатной температуры. Малая величина ромбического искажения для Но-кобальтита, так же как и для Y-кобальтита, приводит к антиферромагнитному типу упорядочения. При этом ниже $T_N = 105$ К также наблюдается индуцированная магнитным полем поляризация $\Delta P_{||}(H)$ (магнитоэлектрический эффект), которая монотонно зависит от поля и заметно меньше по величине в сравнимых полях.

В литературе остается открытым вопрос о влиянии отжига в электрическом поле на величину магнитоэлектрического эффекта в Са-кобальтите. При измерении на поликристаллическом образце отжиг в электрическом поле $E = \pm 1.11$ кВ/см менял знак электрической поляризации $\Delta P_{||}(H)$ [6]. Однако симметричный анализ для пространственной группы $m'm2'$ показывает, что в геометрии $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ знак индуцированной поляризации $\Delta P_{||}(H)$ определяется знаком спонтанной поляризации $P_0(T)$, которая привязана к полярной оси c и задается при кристаллизации. Согласно нашим данным, после отжига в электрическом поле $E = 0.4$ кВ/см значения $\Delta P_{\perp}(H)$ ($T = 55, 60$ К) и $\Delta P_{||}(H)$ ($T = 55, 60$ К) несколько увеличиваются, как можно видеть из сравнения кривых до и после отжига (см. вставки к рис. 7 и 8 соответственно для поперечной и продольной ориентаций).

Вычисления из первых принципов показывают, что эффекты обменной стрикции в СаВаСо4О7 могут привести к гигантскому повышению электрической поляризации, (1 ÷ 6) мКл/м², сравнимому с наблюдаемым в эксперименте [32]. Данные нейтронной дифракции обнаруживают при T_C резкую деформацию структуры Са-кобальтита без понижения симметрии, так что изменения параметров решетки составляют $\Delta c/c = 10^{-3}$, $\Delta b/b = 5 \cdot 10^{-4}$, $\Delta a/a = 3 \cdot 10^{-4}$ [21]. Это указывает, по-видимому, на маг-

нитострикционное происхождение дополнительного вклада в электрическую поляризацию $\Delta P(T)$ ниже T_C . Таким образом, в $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ при температуре магнитного упорядочения намагниченность M становится отличной от нуля и за счет магнитоэлектричества появляется дополнительный вклад $\Delta P(T) = P - P_0$ в поляризацию, определяемый соотношением $P^2 = P_0^2 + (c/\beta)M^2$. Знак ΔP относительно P_0 определяется знаками параметров c и β в разложении свободной энергии типа $F(M, P, B) = \dots - cM^2P^2 + (\beta/4)P^4$ и не может переключаться электрическим или магнитным полями. Отметим, что при отрицательном значении параметра β магнитный фазовый переход должен быть, вообще говоря, переходом первого рода. Измерения упругих свойств, однако, не обнаруживают заметного гистерезиса в области температур магнитного упорядочения T_C .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

RЗ-кобальтиты сложного состава RBaCo_4O_7 привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию необычных физических явлений и характеристик. Фрустрация обменных взаимодействий и переменная валентность в Со-подсистеме приводят к необычному магнитному поведению и особенностям транспортных свойств [18, 33]. Искажение кристаллической структуры от тригональной к полярной орторомбической $Pbn2_1$ при структурном фазовом переходе в кобальтитах обуславливает спонтанную электрическую поляризацию P_0 , а возникновение магнитного упорядочения индуцирует дополнительный вклад в поляризацию $\Delta P(T, H)$. При этом способность катионов кобальта принимать различные валентное и спиновое состояния создает широкие возможности для получения новых сложных составов и обнаружения новых спин-индуцированных сегнетоэлектриков.

В настоящей работе экспериментально исследованы структурные, упругие, магнитные и магнитоэлектрические характеристики мультиферроика $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ и проведено их сравнение с характеристиками родственного кобальтита YBaCo_4O_7 , в котором ионы Ca^{2+} замещены ионами Y^{3+} . Для чистых RЗ-кобальтитов стехиометрического состава $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ с ионами $\text{Ln} = \text{Ho-Er}$, Y в парамагнитной области наблюдается сильное смягчение модуля Юнга, а при магнитном фазовом переходе слабые, но четкие аномалии упругих свойств. При этом для нестехиометрических по кислороду образцов аномалии упругих характеристик быстро

размываются. Это поведение коррелирует с низкой размерностью и фрустрацией обменных взаимодействий в Со-подсистеме в этих RЗ-кобальтитах. В отличие от фрустрированного магнетика YBaCo_4O_7 , для $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ смягчение модуля Юнга в парамагнитной области невелико, а аномалия при магнитном переходе увеличивается почти на порядок. Это отличие может свидетельствовать о различном характере развития дальнего магнитного порядка для двух кобальтитов.

Более сильное искажение структуры Са-кобальтита, снимающее фрустрацию обменных взаимодействий, приводит к изменениям знака и величины обменных констант и ферримагнитному (нескомпенсированному антиферромагнитному) типу упорядочения в Со-подсистеме. Кривые намагничивания Са-кобальтита в сильном магнитном поле ниже 15 К имеют двухступенчатый характер, который может свидетельствовать о существовании метастабильного состояния.

Особый интерес в $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ представляет дополнительная электрическая поляризация $\Delta P(T, H)$, индуцированная при возникновении или изменении упорядоченного магнитного состояния. Исследования продольного и поперечного магнитоэлектрических эффектов в импульсном магнитном поле показывают, что величина эффекта максимальна вблизи T_C и меняет характер с линейного на квадратичный при переходе через эту температуру. Сегнетоэлектрики, в которых электрическая поляризация связана с дальним магнитным порядком, обладают, как известно, перспективными для практических применений свойствами. Однако для практических применений этих материалов принципиальное значение имеет величина электрической поляризации, которая должна быть максимально высокой. Исследования показывают, что величина индуцированной полем поляризации $\Delta P(H)$ на нетекстурированной керамике $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ существенно меньше, чем наблюдается в кристалле, но может, по-видимому, быть заметно увеличена при создании специальной текстуры. Остаются открытыми для $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ еще некоторые вопросы, такие как влияние магнитоэлектрического отжига и магнитоэлектрической природы индуцированного магнитоэлектрического эффекта, которые требуют дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).

2. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
3. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
4. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., *Sol. St. Comm.* **149**, 453 (2009).
5. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
6. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
7. N. Hollmann, Z. Hu, M. Valldor et al., *Phys. Rev. B* **80**, 085111 (2009).
8. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
9. S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, and O. Sakai, *Science* **9**, 1697 (2005).
10. S.-H. Lee, H. Kikuchi, Y. Qiu et al., *Nature Mater.* **6**, 853 (2007).
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., *Ж. структ. хим.* **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. V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong et al., *Sol. St. Sci.* **8**, 1160 (2006).
17. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1249 (2010).
18. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 98 (2006).
19. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 012076 (2009).
20. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
21. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., *Phys. Rev. B* **88**, 174403 (2013).
22. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., *Nature* **426**, 55 (2003).
23. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma et al., *Nature* **429**, 392 (2004).
24. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
25. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреевко и др., *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
26. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., *ЖЭТФ* **133**, 156 (2008).
27. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, L. P. Kozeeva et al., *Sol. St. Phenom.* **190**, 482 (2012).
28. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko et al., *Sol. St. Phenom.* **233–234**, 145 (2015).
29. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ФТТ* **56**, 476 (2014).
30. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **149**, 155 (2016).
31. B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong et al., *Chem. Mat.* **20**, 6295 (2008).
32. R. D. Johnson, K. Cao, F. Giustino et al., *Phys. Rev. B* **90**, 045129 (2014).
33. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165110 (2006).