

## Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ( $x \approx 0, 0.03$ ) при небольшом отклонении от стехиометрии

З. А. Казей<sup>1)</sup>, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко

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

Поступила в редакцию 4 июня 2020 г.

После переработки 14 июня 2020 г.

Принята к публикации 17 июня 2020 г.

Впервые проведены экспериментальные исследования структурных (метрики решетки) и упругих характеристик в области структурного и магнитного фазовых переходов в кобальтитах  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с различной термообработкой, отличающихся небольшим избытком кислорода  $x$ . Обнаружено, что для отожженного в вакууме стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  при структурном переходе параметр  $\Delta a/a$  особенности не обнаруживает, параметры  $b$  и  $c$  испытывают скачки разного знака и разной величины  $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$ , что приводит к скачку объема  $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ . При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду меняется характер искажения структуры, а именно, величина анизотропной и знак изотропной деформации. Искажение структуры в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга  $\Delta E(T)/E_0 \sim 8 \cdot 10^{-2}$ , а в слабо нестехиометрических образцах с  $x \sim 0.03$  упругие аномалии в области  $T_S$  на порядок уменьшаются. Сравнение упругих аномалий в области температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  для искаженных образцов с разным отклонением от стехиометрии свидетельствует, что на установление дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме влияет, по-видимому, не только искажение структуры, но и наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом.

DOI: 10.31857/S1234567820150082

**Введение.** Редкоземельные (РЗ) кобальтиты  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $\text{R}$  = редкоземельный ион,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Y}$ ) демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [1–6]. Подобные соединения позволяют изучать фундаментальные проблемы магнетизма, такие как нетривиальные основные магнитные состояния и эффекты ближнего порядка, сложные магнитные структуры и индуцированные фазовые переходы.

Слоистые кобальтиты  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , кроме ионов  $\text{Y}$  и  $\text{Ca}$ , образуются также с тяжелыми РЗ ионами, начиная с  $\text{Tb}$ . В стехиометрических соединениях с трехвалентным ионом  $\text{R}^{3+}$  ионы кобальта имеют смешанную валентность  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в соотношении 3:1 и распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций. Соотношение разновалентных ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения  $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ , а также изменением содержания кислорода ( $7+x$ ). Кристаллическая структу-

ра РЗ кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной  $P6_3mc$  (или тригональной  $P31c$ ) пространственной группой [7–11]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры  $\text{CoO}_4$ , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси  $c$  треугольные слои и слои КагOME.

Двумерная решетка КагOME, состоящая из соединенных углами треугольников, хорошо известна как структурная топология, приводящая к геометрической фрустрации. Фрустрации в магнитной системе часто приводят к вырожденному основному состоянию, а также к отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [12]. Искажение кристаллической структуры, также как различные слабые взаимодействия, способны частично или полностью снять фрустрации и привести к появлению дальнего магнитного порядка [13].

$\text{Y}$ -кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, позволяет изучать поведение фрустрированной  $\text{Co}$ -подсистемы. При  $T_S = 313\text{K}$  он испытывает структурный переход, приводящийся к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа  $Pbn2_1$ ;  $a_o \approx a_h$ ,

<sup>1)</sup>e-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

$b_o \approx \sqrt{3}a_h$ ). Этот переход первого рода сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Так как за счет структурного перехода геометрические фрустрации снимаются, в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  наблюдается сначала появление ближнего магнитного порядка в Со-подсистеме, а затем ниже  $T_N \approx 110 \text{ K}$  – трехмерного антиферромагнитного упорядочения [1] с понижением симметрии до моноклинной  $P112_1$  [12, 14]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при  $T_{N2} \sim 70 \text{ K}$  [15], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме [12]. Для других РЗ кобальтитов с магнитными РЗ ионами структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, приводящего к аномалиям упругих, магнитных и транспортных свойств [16–19]. Критическая температура структурного перехода  $T_S$  монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ иона.

В фрустрированных и низкоразмерных системах на установление дальнего магнитного порядка существенно влияют различные слабые взаимодействия и возмущения, такие как небольшое искажение структуры, магнитная анизотропия, беспорядок различной природы и др. Небольшое искажение структуры в стехиометрических РЗ кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Со подсистеме при  $T_N < T_S$  [13, 20]. Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, и фрустрации в системе сохраняются. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов. Поэтому можно ожидать, что характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  в очень сильной степени зависят как от искажения структуры, определяемого избытком кислорода, так, по-видимому, и от магнитной анизотропии РЗ подсистемы.

Структура слоистого кобальтита изучена достаточно подробно в гексагональной фазе и значительно меньше – в искаженной орторомбической фазе. При этом характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе практически не исследован. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [21]. В частности, было обнаружено, что упругие свойства слоистых кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  в очень сильной степени зависят от избытка кислорода. Представляет интерес, на наш

взгляд, исследование слоистых кобальтитов с магнитными РЗ ионами, дающими большой вклад в магнитную анизотропию. В настоящей работе исследуются структурные и магнитные фазовые переходы, а также структурные и упругие характеристики слоистых кобальтитов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с небольшим контролируемым отклонением от стехиометрии по кислороду.

**Образцы и экспериментальная техника.** Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , синтезированных по керамической технологии в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100 °С с промежуточным перетирированием. Каждая стадия завершалась закалкой образца от 900–950 °С [22]. Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке, которая имеет свою специфику для слоистых кобальтитов [23]. Закаленный образец  $Q$  имел небольшой избыток кислорода  $x \leq 0.03$ , а для получения кислорода с  $x = 0$  образец  $A$  отжигался в вакууме при 500 °С. Исследовался также образец  $T$ , подвергнутый небольшой дополнительной термообработке – отжигу на воздухе при  $t_{tr} \sim 150 \text{ K}$  в течении 12 ч. Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [24] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой. Конечная точка титрования (точка эквивалентности) регистрировалась по скачку потенциала в растворе в процессе химической реакции путем измерения ЭДС обратимого гальванического элемента.

Рентгенографические исследования в интервале температур (80–300) К проводились на дифрактометре “Гейгерфлекс” ( $\text{CoK}_{\alpha 1, \alpha 2}$  излучение без монохроматора) с проточным криостатом. Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов (18–120)° при температуре 300 и 80 К с использованием программы Full\_Prof позволил определить значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  гексагональной и слабо искаженной гексагональной (орторомбической) элементарной ячейки (обозначения для орторомбической ячейки) и их изменение с температурой. Температурные измерения параметров решетки проводились по рефлексам  $\{(400) + (260)\}$  и  $(004)$  с углами  $2\theta_{1,2} \approx 69$  и  $2\theta_3 \approx 41^\circ$  соответственно.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  измерялись методом составного резонатора на частоте  $\sim 110 \text{ кГц}$  в интервале температур (80–280) на оригинальной автоматизированной установке. Температурные зависимости амплитуд и час-

тот резонанса и антирезонанса, найденные из экспериментальной сглаженной амплитудно-частотной характеристики  $A_{sm}(f)$  в области резонанса, позволяют определить изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Структурные исследования серии образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , выполненные в нашей работе, представляют интерес и с точки зрения искажения структуры, снимающего фрустрации, и для выявления природы структурного перехода в семействе РЗ кобальтитов. Для стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индицируются в рамках гексагональной структуры. На рентгенограмме при  $T = 80$  К наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов (наиболее сильно на рефлексах с углами  $2\theta \approx 63$  и  $69^\circ$ ), чувствительных к ромбическому искажению. Структура образца при  $T = 80$  К описывается с учетом небольшого ромбического искажения. Расщепление рефлекса  $\{(400) + (260)\}$ , наиболее чувствительного к ромбическому искажению, напрямую дает величину искажения  $\varepsilon_o = (a_0 - b_0/\sqrt{3})/a_0 = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2)$  ( $d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$ ), где  $\theta_1 = \theta_{400}$ ,  $\theta_2 = \theta_{260}$  – Брэгговские углы соответствующих рефлексов. Видно, что при  $T = 300$  К на излучении  $\text{CoK}_{\alpha 1, \alpha 2}$  наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс для  $d_1 = d_2$  при  $b_0 = a_0\sqrt{3}$ , тогда как при  $T = 260$  К этот рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 1). При этом высокоугловая компонента расщепленного рефлекса с  $2\theta_2$  остается на месте, а возникает дополнительная линия, смещенная на  $\Delta(2\theta_1) \approx 0.25^\circ$ . Расщепление рефлекса с углом  $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$  возникает скачком при температуре фазового перехода  $T_S \approx 280$  К и уменьшается при понижении температуры до 80 К. Для второго рефлекса (004) угол  $2\theta_3 \approx 41^\circ$  скачком возрастает на  $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2^\circ$  при  $T_S$  и продолжает увеличиваться при понижении температуры до 80 К. По рефлексу (004) можно наблюдать двухфазное состояние образца, когда в диапазоне  $\sim 5$  К сосуществуют две фазы.

Относительные изменения  $\Delta a/a$ ,  $\Delta b/b$ ,  $\Delta c/c$  (кривые 1–3) параметров решетки,  $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$  (кривая 4) объема и  $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$  (кривая 5) степени ромбического искажения с температурой приведены на рис. 2. Для удобства сравнения для всех параметров приведены относительные изменения, например  $\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0$  ( $\Delta a(T) = a(T) - a_0$ ;  $a_0 = a(T = 300 \text{ К})$ ), нормированные на их значение при  $T = 300$  К. Интересно и необычно, что при

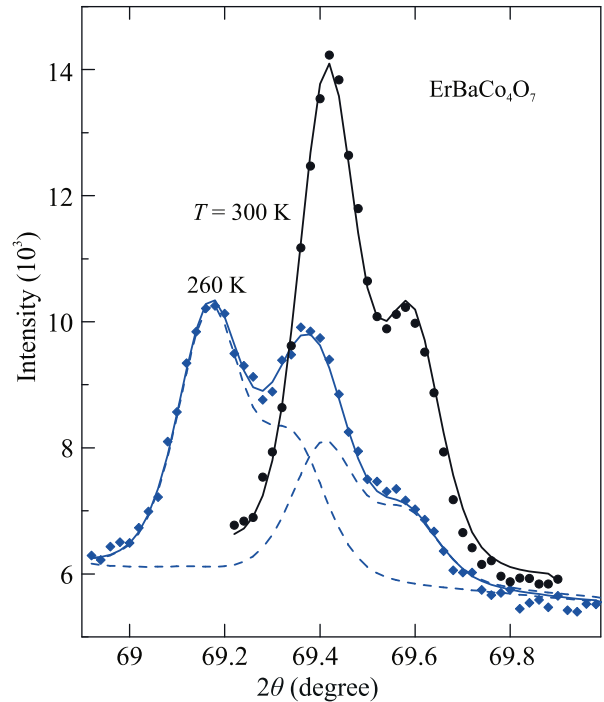


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальный (точки) и рассчитанный (линии) дифракционные пики  $\{(400) + (260)\}$  на  $\text{CoK}_{\alpha 1, \alpha 2}$  излучении стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  в гексагональной ( $T = 300$  К) и орторомбической ( $T = 260$  К; пунктирные кривые – компоненты расщепленного при искажении пика) фазе

температуре  $T_S$  параметр  $a$  никакой аномалии не обнаруживает, тогда как параметры  $b$  и  $c$  испытывают скачки разного знака и разной величины  $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$ , что приводит к скачку объема  $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ . С понижением температуры от  $T \leq T_S$  параметр  $c$  уменьшается, параметр  $b$  практически не меняется, а параметр  $a$ , наоборот, растет (аномальное тепловое расширение), что приводит к уменьшению степени ромбического искажения  $\varepsilon_o(T)$  почти в 2 раза. Для закаленного образца  $Q$  с небольшим отклонением от стехиометрии  $x \approx 0.03$  температура  $T_S$  заметно не меняется, а максимальное изменение параметров  $\Delta a/a$ ,  $\Delta b/b$  в диапазоне (80–300) К и, соответственно их скачок, а также степень ромбического искажения  $\varepsilon_o$  при  $T_S$  уменьшаются. Наоборот, для параметра  $c$  максимальное изменение и скачок уменьшаются почти в два раза, так что изменение объема при структурном переходе меняет знак.

Упругие модули очень чувствительны к фазовым переходам различной природы и их температурные зависимости позволяют регистрировать как температуру перехода, так и влияние на переход различ-

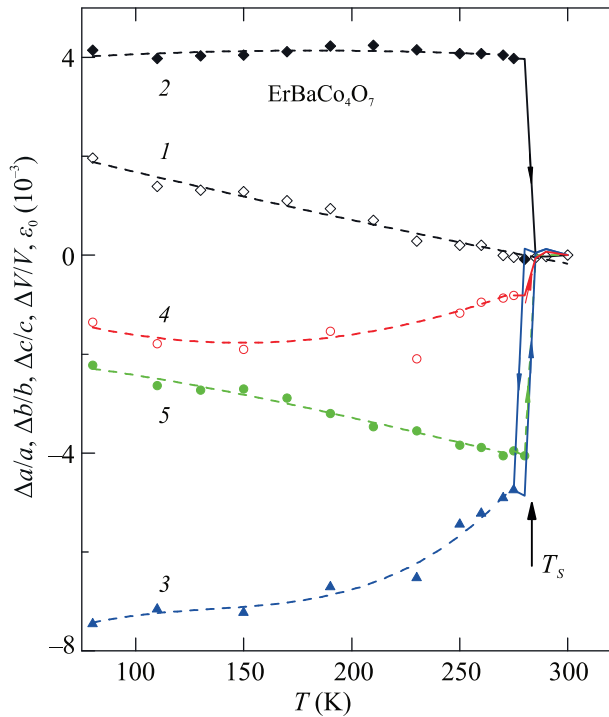


Рис. 2. (Цветной онлайн) Относительные изменения параметров решетки (кривая 1 –  $\Delta a/a$ , 2 –  $\Delta b/b$ , 3 –  $\Delta c/c$ ), объема  $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$  (кривая 4) и степени ромбического искажения  $\varepsilon_0 = (\Delta a/a - \Delta b/b)$  (кривая 5) с температурой стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ . Все зависимости нормированы на значение параметров при  $T = 300$  К

ных факторов [19]. В работе исследовались температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  закаленного  $Q$ , отожженно  $A$  и подвергнутого дополнительной термообработке  $T$  образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , близких к стехиометрическим. Для образцов с различной термообработкой, которые отличаются величиной и характером искажения структуры, температурные зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  обнаруживают существенно различное поведение. Для удобства сравнения 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  $T = 300$  К.

Для отожженного стехиометрического образца  $A$  на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  наблюдается резкий скачок  $\sim 8 \cdot 10^{-2}$  при температуре  $T_S$  структурного фазового перехода (рис. 3). Переход происходит с гистерезисом  $\sim 3$  К, температура перехода, определенная по максимуму  $(1/E_0)dE/dT$  производной модуля, составляет  $T_{Su} = 278$  К при нагреве и  $T_{Sd} = 275$  К при охлаждении (вставка на рис. 3). Переход сопровождается двойным максимумом на зависимости внут-

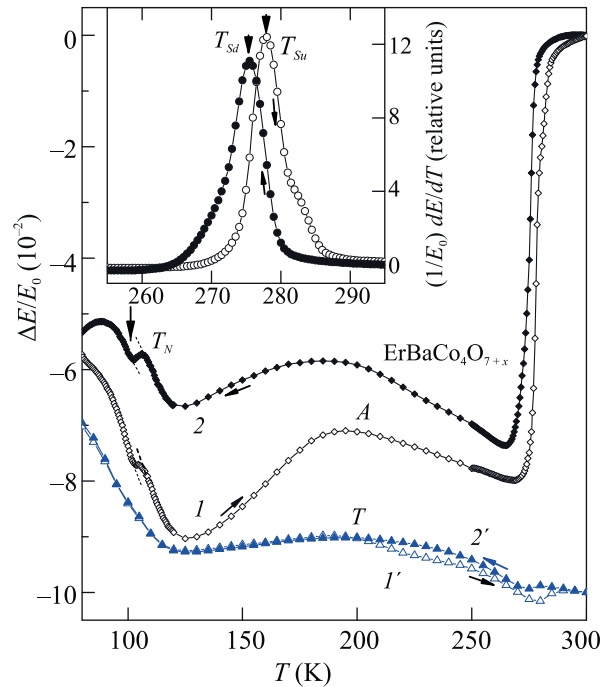


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  от температуры для образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с небольшим отклонением от стехиометрии (кривые 1, 2 – отожженный в вакууме образец  $A$ ; пунктиром показана экстраполяция температурного хода вне аномалии; кривые 1', 2' – образец  $T$  с дополнительной термообработкой) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры  $(1/E_0)dE/dT$  производной модуля Юнга в области структурного перехода для стехиометрического образца  $A$

ренного трения  $q^{-1}(T)$  при  $T_S$  и  $T_d = 220$  К (рис. 4). Такое поведение обычно наблюдается при структурных фазовых переходах, где низкотемпературный максимум поглощения связан с релаксацией структурных доменов под действием упругих напряжений звуковой волны. На закаленном образце  $Q$  аномалии на кривых  $\Delta E(T)/E_0$  и  $q^{-1}(T)$  при  $T_S$  выражены очень слабо и наблюдаются только на производной модуля Юнга  $(1/E_0)dE/dT$ . Более того, небольшая дополнительная термообработка отожженного образца (отжиг при  $t_{tr} \sim 150$  К в течении 12 ч) значительно съедает аномалии на кривых  $\Delta E(T)/E_0$  и  $q^{-1}(T)$  при  $T_S$  (образец  $T$ , кривые 1', 2' на рис. 3 и 4), тогда как сама температура  $T_S$  меняется незначительно. Согласно нашим рентгеновским данным при отклонении от стехиометрии величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет знак. Известно, что вклады изотроп-

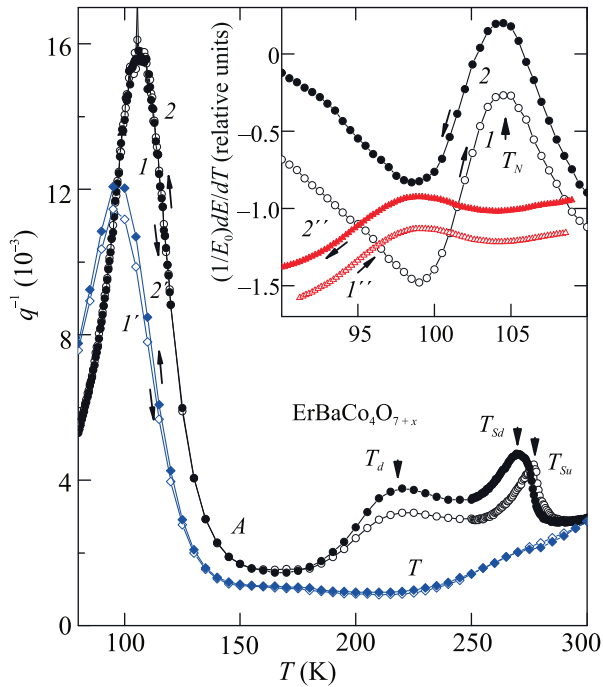


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  для образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с небольшим отклонением от стехиометрии (кривые 1, 2 – отожженный в вакууме образец А; кривые 1', 2' – образец Т с дополнительной термообработкой при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки)). На вставке показана зависимость от температуры  $(1/E_0)dE/dT$  производной модуля Юнга в области магнитного перехода для (кривые 1, 2) отожженного А и (кривые 1'', 2'') закаленного Q образцов. Кривые для различных образцов смещены по вертикальной оси на произвольную величину

ной и анизотропной спонтанных деформаций при фазовом переходе в модуль Юнга, также как и в модуль сдвига, различаются [25, 26]. Это позволяет объяснить такое резкое изменение величины скачка на кривой  $\Delta E(T)/E_0$  при небольшом отклонении от стехиометрии.

Искажение кристаллической структуры в стехиометрическом образце  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  приводит к снятию фрустраций и последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае можно ожидать появление явно выраженного магнитного фазового перехода и аномалий упругих свойств системы при  $T_N$ . Действительно, для отожженного стехиометрического образца А на кривой  $\Delta E(T)/E_0$  наблюдается также четкая, но на порядок меньшая аномалия при  $T_N = 105$  К, сопровождаемая сильным асимметричным (двойным) максимумом поглощения на кривой

$q^{-1}(T)$  (кривые 1, 2 на рис. 3, 4). В области магнитного фазового перехода на фоне монотонного изменения  $\Delta E(T)/E_0$  наблюдаются скачки модуля Юнга, имеющие место как при нагреве, так и при охлаждении, и воспроизводимые при повторном термоциклировании. С учетом температурного хода на кривых  $\Delta E(T)/E_0$  (пунктиром показана экстраполяция температурного хода в области  $T_N$ ) величины скачков при охлаждении и нагреве практически совпадают и составляют  $\delta E(T_N)/E_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$ . Точка фазового перехода  $T_N$  соответствует скачку на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  или максимуму производной  $(1/E_0)dE/dT$  модуля Юнга по температуре (вставка на рис. 4). Эти аномалии упругих свойств обусловлены магнитным фазовым переходом второго рода, температура  $T_N$  которого близка к литературным данным для Y-кобальтита.

Для закаленного образца Q (вставка на рис. 4, кривые 1'', 2''), также как и для образца Т, с небольшими отклонениями от стехиометрии аномалия при  $T_N$  видна только на температурной производной модуля Юнга. При этом величина аномалии на кривой  $(1/E_0)dE/dT$  и характерная температура уменьшаются. Отметим также уменьшение характерной температуры и величины максимума на кривой  $q^{-1}(T)$  для образцов Q и Т. Этот максимум, как было ранее обнаружено, пропадает в сильно разбавленных кобальтитах  $\text{RbBaCoZn}_3\text{O}_{7+x}$ , что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Co подсистеме [27].

Модификация упругих свойств образцов Q и Т коррелирует с небольшим отклонением  $x < 0.03$  от стехиометрии из-за поглощения нестехиометрического кислорода при дополнительной термообработке. Таким образом, структура слабо нестехиометрических Er образцов, в отличие от Y-кобальтитов, искажена и фрустрации сняты, но магнитный переход обнаруживает тенденцию к подавлению.

**Закключение.** Проведенные исследования обнаруживают сильное влияние небольшого отклонения от стехиометрии как на структурный и магнитный фазовые переходы, так и на физические свойства слоистого кобальтита  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ . Согласно рентгеновским исследованиям, для стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  при структурном переходе параметр  $\Delta a/a$  особенности не обнаруживает, параметры  $b$  и  $c$  испытывают скачки разного знака и разной величины, что приводит к изменению отношения  $c/a_{av}$  для структуры и отрицательному скачку объема  $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ . В настоящее время отсутствует общепринятое мнение о механизме структурного перехода в РЗ кобальтитах и обсуждаются раз-

личные модели, такие как зарядовое упорядочение в Со-подсистеме, оптимизация ненасыщенных связей Ва координационного многогранника или нарушение условия толерантности для структуры. Полученные данные об искажении структуры при фазовом переходе свидетельствуют об уменьшении отношения параметров решетки  $c/a_{av}$ , которое может быть важным фактором для устойчивости структуры.

Искажение структуры в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга  $\Delta E(T)/E_0 \sim 8 \cdot 10^{-2}$ . В нестехиометрических соединениях из-за нерегулярного положения ионов избыточного (или дефицитного) кислорода в решетке структура становится дефектной, что сказывается на характере искажения структуры, а именно уменьшается анизотропная деформация и меняется знак объемной (изотропной) деформации. В результате аномалии упругих характеристик в области  $T_S$  резко уменьшаются. Это согласуется с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом отклонении от стехиометрии.

Снятие фрустраций при искажении должно способствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. Для стехиометрического Ег-кобальтита наблюдаются выраженные аномалии магнитных и упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода в Со-подсистеме при  $T_N < T_S$  [13, 21, 28]. При этом температурные зависимости модулей Юнга и коэффициентов внутреннего трения в области  $T_N$  аналогичны зависимостям для  $YBaCo_4O_7$  [21], т.е. основную роль в формировании магнитного поведения РЗ кобальтитов также играет кобальтовая подсистема. Структуры нестехиометрических образцов  $Q$  и  $T$  для  $x \leq 0.03$  тоже являются искаженными, но наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом, по-видимому, препятствует установлению дальнего магнитного порядка даже в искаженной фрустрированной системе. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов.

1. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitche, Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
2. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, 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, and B. Raveau, Solid State Commun. **149**, 453 (2009).

5. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, Phys. Rev. B **81**, 094417 (2010).
6. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, and A. Maignan, Phys. Rev. B **86**, 024410 (2012).
7. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson, L. Wiehl, W. Morgenroth, B. Winkler, M. Avdeev, R. B. Macquart, and C. D. Ling, Phys. Rev. B **79**, 064109 (2009).
8. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev, and V. V. Kharton, J. Solid State Chem. **182**, 640 (2009).
9. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев, В. С. Данилович, Н. В. Подберезская, ЖСХ **6**, 1108 (2008).
10. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, K. S. Knight, and P. W. Stephens, J. Solid State Chem. **179**, 1136 (2006).
11. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **80**, 144107 (2009).
12. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P. W. Stephens, H. Zheng, J. F. Mitchell, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **83**, 094412 (2011).
13. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, and Y. Yed, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1249 (2010).
14. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan, T. Besara, J. B. Whalen, T. Siegrist, A. P. Reyes, J. S. Brooks, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **87**, 064419 (2013).
15. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054707 (2006).
16. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A. N. Sokolov, and A. N. Vasiliev, J. Magn. Magn. Mater. **300**, 98 (2006).
17. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh, Ch. Simon, V. Pralong, B. Raveau, J. F. Mitchell, H. Zheng, A. Huq, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **88**, 174403 (2013).
18. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, and D. Khomski, Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
19. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреев, Л. П. Козеева, ЖЭТФ **140**, 282 (2011).
20. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, J. Phys.: Confer. Ser. **145**, 012076 (2009).
21. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров, ЖЭТФ **153**, 782 (2018).
22. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров, Н. В. Подберезская, Неорганические материалы **49**, 668 (2013).
23. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров, Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, А. Н. Шмаков, Известия РАН. Сер. физическая **77**, 173 (2013).

24. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki, and H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
25. M. Fukuhara, M. Yagi, and A. Matsuo, *Phys. Rev. B* **65**, 224210 (2002).
26. L. R. Testardi, *Phys. Rev. B* **12**, 3849 (1975).
27. Э. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, *ЖЭТФ* **149**, 155 (2016).
28. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko, L. P. Kozeeva, and M. Yu. Kameneva, *Solid State Phenomena* **233–234**, 145 (2015).