

# ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ КИСЛОРОДА НА МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФРУСТРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )

З. А. Казей<sup>a\*</sup>, В. В. Снегирев<sup>a</sup>, Л. П. Козеева<sup>b</sup>, М. Ю. Каменева<sup>b</sup>, А. Н. Лавров<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 9 октября 2017 г.

Проведены экспериментальные исследования структурных и упругих характеристик кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), полученных по различным технологиям и различающихся избытком кислорода  $x$ . Обнаружено, что искажение кристаллической структуры в стехиометрических образцах приводит к снятию фрустраций и последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме, сопровождающемуся выраженными аномалиями упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ . При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду в образцах искажение структуры пропадает, фрустрации сохраняются и, соответственно, дальнейшее развитие дальнего магнитного порядка затрудняется. Отсутствие дальнего магнитного порядка приводит к тому, что аномалии упругих характеристик в области  $T_N$  быстро размываются и пропадают. Это свидетельствует о подавлении структурного и магнитного переходов в нестехиометрических образцах и сохранении только ближних корреляций параметров порядка. Установлено, что в зависимости от процедуры получения керамики для нестехиометрических образцов возможно их расслоение на две фазы.

DOI: 10.7868/S0044451018050103

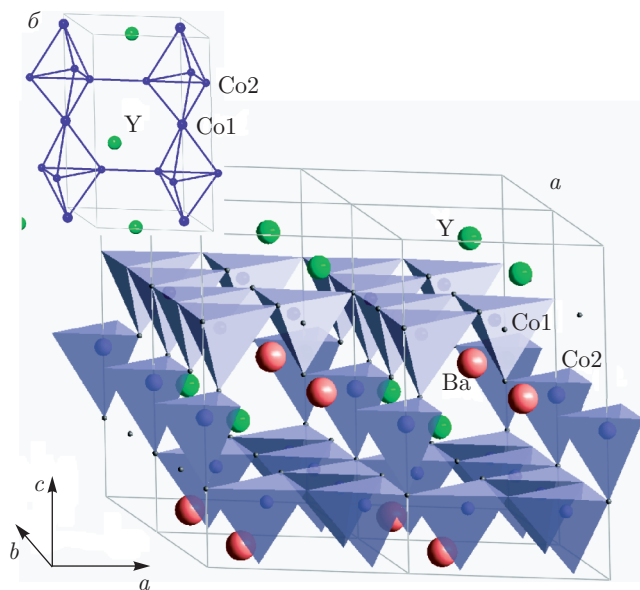
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее активно исследуемыми объектами в физике твердого тела в настоящее время являются магнетики сложного состава, имеющие несколько связанных магнитных подсистем и характеризующиеся различным типом беспорядка. Подобные соединения позволяют изучать фундаментальные проблемы магнетизма, такие как нетривиальные основные магнитные состояния и эффекты ближнего порядка, сложные магнитные структуры и индуцированные магнитным полем фазовые переходы. К таким магнетикам сложного состава относятся редкоземельные (РЗ) кобальтиты  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $R =$  редкоземельный ион, Са, Y), которые демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и

переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [1–6].

Соединения  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  имеют взаимодействующие  $3d$ -кобальтовую и  $4f$ -редкоземельную магнитные подсистемы. Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной пространственной группой  $P6_3mc$  [7–9] (рис. 1а) (некоторые авторы используют тригональную группу  $P31c$  [10, 11], являющуюся подгруппой группы  $P6_3mc$ ). Неоднозначность пространственной группы (гексагональной  $P6_3mc$  для  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  [7] или тригональной  $P31c$  для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$  [11]) не играет принципиальной роли для большинства физических характеристик. Для соединений  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  с трехвалентным редкоземельным ионом  $R^{3+}$  ионы кобальта имеют переменную валентность  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  и распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций в соотношении 3:1. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры  $\text{CoO}_4$ , объединенные общими углами, образуют два вида слоев, треугольные (Т) слои и слои Каго-

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



**Рис. 1.** Общий вид гексагональной кристаллической структуры  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (показаны только катионы); ионы кобальта Co1 и Co2 внутри кислородных тетраэдров в К- и Т-слоях изображены шариками различного размера (а). Сетка магнитных ионов Co1 (средние шарiki) и Co2 (маленькие шарiki) в структуре (б)

ме (К), которые упакованы поочередно вдоль оси  $c$ . При этом катионы  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  занимают более крупные октаэдрические и кубооктаэдрические позиции соответственно в трехмерной тетраэдрической сетке. Двумерная решетка Кагоме, состоящая из соединенных углами треугольников, хорошо известна как структурная топология, приводящая к геометрической фрустрации.

Фрустрации, возникающие в замкнутой цепочке, для которой произведение констант спин-спиновых взаимодействий вдоль цепочки для ближайших соседей отрицательно, наиболее четко проявляются на примере системы из трех спинов с одинаковыми по модулю отрицательными константами взаимодействия  $J_{ij}$ . При антипараллельной ориентации двух спинов в такой цепочке третий спин может занять два энергетически одинаковых положения. Типичным примером структуры, содержащей такие цепочки, является указанная ранее двумерная решетка Кагоме. 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 способно частично или полностью снять фрустрации и привести к появлению дальнего магнитного порядка [13].

В гексагональной структуре ионы Co2, образующие треугольники в К-слоях, связаны эквивалентным сильным антиферромагнитным взаимодействием  $J_1$  (рис. 1б). Взаимодействие  $J_2$  этих ионов с ионами Co1 в двух соседних Т-слоях (апикальные ионы), по-видимому, сравнимо по величине с параметром  $J_1$  в плоскости и приводит к образованию цепочек обменно-связанных спинов вдоль оси  $c$ . Все расстояния между ближайшими ионами Co1–Co2 сравнимы по величине (лежат в пределах 3.2–3.3 Å), т. е. эта группа из ближайших ионов кобальта представляет собой бипирамиду с треугольным основанием из ионов Co2 в К-слое и ионов Co1 в вершинах из Т-слоев (рис. 1б). При определении равновесной спиновой конфигурации надо учитывать, что каждый из трех ионов Co2 связан также обменным взаимодействием  $J_1$  с двумя другими ионами Co2, образующими треугольную группу в К-слое без апикального иона Co1. За счет ромбического искажения структуры позиции трех ионов Co2 становятся неэквивалентными (Co21, Co22, Co23) и возникают неэквивалентные по величине обменные взаимодействия внутри К-слоя  $J_{11}$  и  $J_{12}$ , а также неэквивалентные параметры межслойного обмена  $J_{21}$  и  $J_{22}$ .

Слоистые редкоземельные кобальтиты  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  образуются с тяжелыми РЗ-ионами, начиная с Ть. Соотношение количества ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизоэлектронного 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 ( $7+x$ ). Это дает возможность изучать влияние различных факторов на фазовые переходы и физические свойства этих фрустрированных соединений.

Наиболее изученным в этом семействе является соединение с немагнитным ионом Y, которое позволяет исследовать эффекты, связанные только с кобальтовой подсистемой. Эксперименты по нейтронной дифракции Y-кобальтита показывают, что ниже  $T_S = 313$  К он испытывает структурный переход, сопровождающийся понижением симметрии от тригональной до орторомбической (пространственная группа  $Pbn2_1$ ;  $a_o \approx a_h$ ,  $b_o \approx \sqrt{3}a_h$ ). Этот переход первого рода при температуре  $T_S$  сопровождается также аномалиями магнитных и электрических свойств. Поскольку за счет структурного перехода геометрические фрустрации в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  снимаются, ниже  $T_S$  наблюдается появление диффузного магнитного рассеяния, обусловленного ближним магнитным порядком в Co-подсистеме. Радиус магнитных корреляций постепенно растет и ниже  $T_N \approx 110$  К в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  возникает трех-

мерное антиферромагнитное упорядочение [1], сопровождающееся понижением симметрии до моноклинной  $P112_1$  [12, 14] ниже  $T_N$ . О величине обменного взаимодействия в кобальтовой подсистеме этого семейства можно судить по значению парамагнитной температуры  $\theta_{CW} = -508$  К в законе Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости  $YBaCo_4O_7$  [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, 12]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при  $T_{N2} \approx 70$  К [15], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме и не приводит к дальнейшему понижению симметрии [12].

Данные о магнитной структуре Y-кобальтита в литературе отчасти противоречивы. Авторы сходятся в том, что в структуре ромбического соединения можно выделить цепочки вдоль оси  $c$  из трех спинов Co1, Co21, Co22, в которых моменты ионов Co1 почти антипараллельны моментам ионов Co21, Co22, которые не лежат в плоскости  $a-b$  (на рис. 1б показаны две цепочки). Момент иона Co23 ориентирован под углом около  $90^\circ$  к моментам в этой группе и все цепочки упорядочены антиферромагнитно вдоль ромбических осей  $a$  и  $b$  так, что результирующий момент в ячейке скомпенсирован. Волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k} = 0$ , магнитная ячейка совпадает с кристаллографической и содержит две таких цепочки.

Для других RЗ-кобальтитов с магнитными RЗ-ионами структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождаемого аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Критическая температура структурного перехода  $T_S$  монотонно понижается при уменьшении радиуса RЗ-иона. Величина ромбического искажения невелика и для Yb-кобальтита, например, составляет  $\varepsilon_o = (a_o - b_o/\sqrt{3})/a_o = -6.1 \cdot 10^{-3}$  [10]. Это искажение структуры при фазовом переходе в RЗ-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Со-подсистеме, которые имеют место при  $T_N < T_S$  [13, 16].

В разных работах, посвященных исследованию RЗ-кобальтитов, имеются противоречивые данные о магнитной конфигурации, основном состоянии, температурах и особенностях структурных и магнитных фазовых переходов. Одной из причин подобных

расхождений, возможно, является использование в экспериментах образцов с различным содержанием кислорода [1]. Поэтому представляет интерес целенаправленное изучение влияния содержания кислорода на фазовые переходы. В настоящей работе исследуется влияние нестехиометрии по кислороду на структурные и упругие характеристики, а также на магнитные фазовые переходы в нестехиометрических кобальтитах  $YBaCo_4O_{7+x}$ , содержащих только одну магнитную подрешетку и позволяющих изучать эффекты, связанные с кобальтовой подсистемой.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах  $YBaCo_4O_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), синтезированных по керамической технологии. Твердофазный синтез проводили на воздухе из оксидов  $Y_2O_3$  (ИтО-МГр.),  $Co_3O_4$  (99.7%, Alfa-Aesar) и карбоната  $BaCO_3$  (ос. ч.), предварительно отожженных при температурах  $800^\circ C$ ,  $700^\circ C$  и  $400^\circ C$  соответственно. Стехиометрическую смесь исходных компонентов тщательно перетирали в агатовой ступке, используя ацетон или этанол, загружали в корундовый тигель, уплотняли и помещали в муфельную печь. В данной работе синтез проводили в три стадии при температурах  $900$ ,  $1000$  и  $1100^\circ C$  (время отжига при каждой температуре  $20$  ч) с промежуточным перетиранием. Каждая стадия завершалась закалкой образца от  $900$ – $950^\circ C$  [17]. Перед последним отжигом при  $1100^\circ C$  порошок прессовался в таблетки диаметром  $15$  мм и толщиной  $3$  мм.

Содержание кислорода в керамических образцах  $YBaCo_4O_{7+x}$  измерялось весовым методом с разрешением  $\Delta x \approx 0.001$  и абсолютной точностью  $\pm 0.01$ , определяющейся привязкой к двум реперным составам  $x = 0$  и  $x = 1.50$ . После синтеза и закалки от  $900$ – $950^\circ C$  содержание кислорода в таблетках керамики составляло  $x \approx 0.05$ – $0.10$ , в зависимости от морфологии керамики и параметров закалки. Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке, имеющей свою специфику по сравнению с другими оксидами. Ступенчатая зависимость равновесного содержания кислорода от температуры  $x_{eq}(T)$  в  $YBaCo_4O_{7+x}$  [18] не позволяет получать

требуемые значения  $x$ , используя методику отжига до достижения равновесия при заданных значениях температуры и парциального давления кислорода.

В  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  промежуточные составы с различным избытком кислорода  $0 < x < 1.5$  и однородным его распределением по объему удается получить, лишь используя зависимость  $x$  от времени отжига  $x(t)$  и понизив температуру настолько, что вхождение кислорода лимитируется поверхностным обменом. Массивные образцы керамики должны иметь достаточно высокую пористость для равномерного доступа кислорода к зернам керамики. В данной работе использовалась керамика с плотностью 75–80% от рентгеновской. Содержание кислорода  $x = 0$  было получено отжигом в вакууме при  $500^\circ\text{C}$ , а значения  $x = 0.10$  и  $x = 0.20$  — отжигом в течение нескольких суток на воздухе при  $T = 210^\circ\text{C}$ . Для сравнения исследовались также два образца, закаленные от  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  и не подвергавшиеся дополнительной термообработке. Эти керамики, обозначенные в тексте  $Q_1$  и  $Q_2$ , имеют интегральное содержание кислорода в интервале  $x = 0\text{--}0.10$ . Образец  $Q_2$  подвергался дополнительным перетиранию, прессованию, отжигу и закалке и имел несколько большую плотность.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс» ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение без монохроматора) и дифрактометре Stoe с монохроматором на первичном пучке ( $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение). Все линии на рентгенограммах исследуемых образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при комнатной температуре индцировались в рамках гексагональной или слабо искаженной гексагональной структуры. Некоторые образцы содержали небольшое количество (до 3%) оксида иттрия. Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов  $18^\circ\text{--}120^\circ$  с использованием программы Full\_Prof позволил определить значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  искаженной элементарной ячейки (обозначения для орторомбической ячейки) и их изменение при изменении кислородного индекса.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  измерялись методом составного резонатора на частоте  $110\text{ кГц}$  в интервалах температур  $(80\text{--}280)\text{ К}$  и  $(4.2\text{--}100)\text{ К}$ . В автоматизированной установке в качестве задающего генератора использовался генератор Agilent 33120A, в качестве регистрирующего устройства — цифровой осциллограф Tektronix TDS 1002 с дополнительным усилителем SR 560. Температура измерялась и контролировалась с помощью температурного контроллера Lakeshore 331 с точностью  $\pm 0.03\text{ К}$ . Температурные

измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Управление экспериментом и первичная обработка проводились на стандартном IBM-совместимом компьютере с интерфейсом IEEE-488 с использованием оригинального программного обеспечения. Из экспериментальной амплитудно-частотной характеристики  $A(f)$  в области резонанса методом математической обработки получалась сглаженная кривая  $A_{sm}(f)$  и определялись амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса (ширина окна  $\Delta f$  при сглаживании варьировалась в зависимости от качества исходных кривых  $A(f)$ ). Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса позволяли определять изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские исследования позволяют обнаружить искажения структуры, которые снимают фрустрации обменных взаимодействий, и таким образом влияют на магнитное упорядочение в кобальтовой подсистеме. Влияние нестехиометрии по кислороду на структуру соединений  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  исследовалось при комнатной температуре на специально приготовленной серии образцов с избытком кислорода  $x = 0, 0.1, 0.2$ , а также на закаленных образцах  $Q_1$  и  $Q_2$  (с дополнительными перетиранием, отжигом и закалкой). Все исследованные образцы обнаруживают различия на рентгенограммах при комнатной температуре.

Отметим прежде всего, что имеется три типа рентгенограмм для образцов с различным отклонением от стехиометрии. Далее приводится часть рентгенограммы в интервале углов  $55^\circ\text{--}70^\circ$ , которая содержит рефлексы, чувствительные как к ромбическому искажению, так и к наличию двухфазного состояния образца. Полнопрофильный анализ рентгенограмм образцов с  $x = 0.1$  и  $Q_2$  показывает, что эти образцы имеют неискаженную гексагональную структуру с параметрами  $a_h = 6.2954\text{ \AA}$ ,  $c_h = 10.2341\text{ \AA}$  (рис. 2а, таблица). Ширина линии  $w(2\theta)$  меняется от  $0.1^\circ$  до  $0.3^\circ$  в диапазоне углов  $18^\circ\text{--}120^\circ$ , что типично для замещенных составов, в которых некоторый параметр, в нашем случае избыток кис-

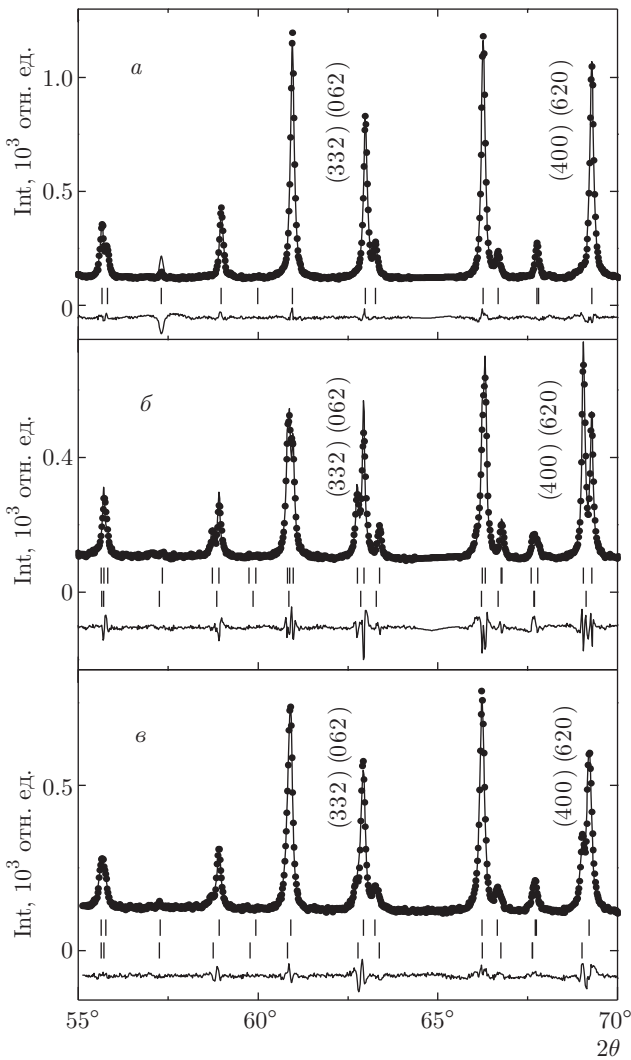


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с разными отклонениями от стехиометрии  $x = 0.1$  (а),  $0$  (б) и для закаленного образца  $Q_1$  (в) на  $\text{CoK}\alpha_1$ -излучении. Штрихами показаны положения брэгговских пиков согласно пространственной группе

лорода  $x$ , несколько варьируется по объему. Такого типа нестехиометрические соединения, как показывают рентгеновские исследования, не обнаруживают структурного перехода вплоть до гелиевых температур [14].

На рентгенограмме стехиометрического образца с  $x = 0$  наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов, чувствительных к ромбическому искажению, например рефлексов  $\{(332) + (062)\}$  и  $\{(400) + (260)\}$  с углами  $2\theta \approx 63^\circ, 69^\circ$  (рис. 2б; индексы приведены в орторомбической установке  $h = h_o =$

$= h_h + k_h, k = k_o = h_h - k_h, l = l_o = l_h$ ). Действительно, структура этого образца описывается в первом приближении с учетом небольшого ромбического искажения, величина которого при обработке полной рентгенограммы в диапазоне углов  $(18-120)^\circ$  составляет  $\epsilon_o = -3.9 \cdot 10^{-3}$ . Величина искажения, определенная по отдельным рефлексам, также лежит вблизи этого значения.

Расщепление рефлекса  $\{(400) + (260)\}$ , наиболее чувствительного к ромбическому искажению в указанной области углов, напрямую дает величину искажения

$$\epsilon_o = \frac{2(d_1^2 - d_2^2)}{4d_1^2 - d_2^2}, \quad d_{1,2} = \frac{2 \sin(\theta_{1,2})}{\lambda},$$

где  $\theta_1 = \theta_{400}, \theta_2 = \theta_{260}$  — брэгговские углы соответствующих рефлексов. Видно, что для образца с  $x = 0$  с небольшим орторомбическим искажением рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 2б), в то время как образцу с  $x = 0.1$  соответствует нерасщепленный рефлекс для  $d_1 = d_2$  при  $b_o = a_o\sqrt{3}$  (рис. 2а). Отметим, что соотношение интенсивностей  $I_1/I_2 = 2 : 1$  расщепленных линий для искаженного образца соответствует статистическому значению для такого типа искажения. 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.

Значения средних параметров ячейки для искаженного  $a_{av} = \bar{a} = (a + b/\sqrt{3})/2$ ,  $c$  и неискаженного образца, согласно полнопрофильному анализу, близки:  $\bar{a} \approx a_h, c \approx c_h$  (см. таблицу). Из сравнения параметров решетки для двух фаз видно, что при искажении параметр  $a$  практически не меняется, тогда как параметры  $b \approx \sqrt{3}a$  и  $c$  соответственно увеличиваются и уменьшаются. Искаженная фаза характеризуется большей шириной линий  $w(2\theta)$  в области углов  $2\theta > 100^\circ$ . Такое уширение линий имеет место при искажении структуры вблизи температуры перехода, которая для Y-кобальтита  $T_S = 310$  К лежит достаточно близко к комнатной температуре. Отметим, что качество описания рентгенограммы искаженного образца с  $x = 0$  несколько хуже, чем для гексагонального образца с  $x = 0.1$  (о чем можно судить по величине параметра  $\chi^2$  и разностной функции, приведенной внизу каждой из панелей рис. 2), и учет наличия второй гексагональной фазы позволяет уменьшить величину  $\chi^2$  (см. рис. 2 и таблицу). Эта неискаженная минорная фаза составляет приблизительно 25 %, а достаточно большая шири-

**Таблица.** Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $a_{av}$  и объем  $V$  элементарной ячейки, величина орторомбического искажения  $\varepsilon_o$  (или относительная разница параметров  $\Delta a/a$  для двухфазного образца), содержание минорной фазы  $y = m_{ph2}/m_{ph1}$  образцов  $YbBaCo_4O_{7+x}$  с различным избытком кислорода  $x$  (параметр  $\chi^2$  характеризует качество описания рентгенограммы)

Образец, $x$	$a$ , Å	$b(\sqrt{3}a)$ , Å	$c$ , Å	$a_{av}$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\varepsilon_o(\Delta a/a)$ , 10 <sup>-3</sup>	$y$ , %	$\chi^2$
0_ph1	6.2940	10.9447	10.2162	6.3065	703.8	-3.96	-	2.99
0_ph2	6.3068	10.9238	10.2594	6.3089	353.4	0	0.25	2.99
0.1	6.2954	10.9039	10.2341	6.2954	351.3	0	0	2.04
Q1_ph1	6.2998	10.9116	10.2352	6.2998	351.8	0 (2.56)	-	1.73
Q1_ph2	6.3160	10.9396	10.2180	6.3160	353.0	0	0.3	1.73

на ее линий  $w(2\theta)$  в области углов  $2\theta > 100^\circ$  свидетельствует, по-видимому, что фаза неоднородна по избытку кислорода  $x$ .

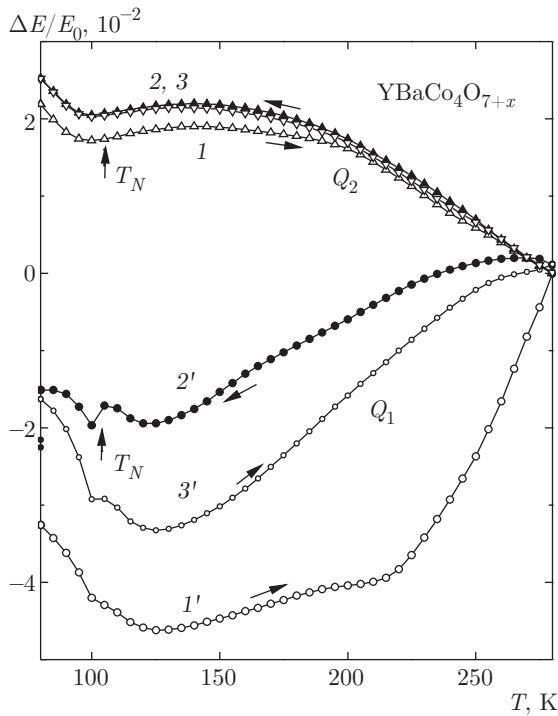
На рентгенограмме закаленного образца  $Q_1$  (а также образца  $Q_2$  перед дополнительным перетиранием и отжигом на воздухе) также наблюдается сложный профиль для ряда рефлексов, чувствительных к ромбическому искажению, однако с другим соотношением интенсивности (рис. 2б). Полнопрофильный анализ рентгенограммы в широком диапазоне углов показывает, что этот образец является смесью двух фаз с гексагональной/псевдогексагональной структурами. Оценка содержания минорной фазы по результатам полнопрофильного анализа составляет примерно 30%. Отличие параметров ячейки  $\Delta a/\bar{a}$ ,  $\Delta a = a_{h1} - a_{h2} \approx 2.6 \cdot 10^{-3}$  для двух фаз имеет такой же порядок, что и величина ромбического искажения  $\varepsilon_o$  для образца с  $x = 0$ .

Мажорная фаза (в наших обозначениях фаза 1) по параметрам ячейки и ширине линии близка к фазе с  $x = 0.1$ . Вторая фаза характеризуется большей шириной линий  $w(2\theta)$  в области углов  $2\theta > 100^\circ$ , и качество описания несколько улучшается при учете небольшого орторомбического искажения  $\varepsilon_o = -3.9 \cdot 10^{-3}$  этой фазы (на рис. 2в и в таблице приведены результаты обработки в предположении гексагональной минорной фазы). Уширение линий искаженной фазы может быть связано с близостью температуры перехода. Эта склонность кобальтитов к образованию двухфазного состояния (расслоение на фазы) при отклонении образца от стехиометрии наблюдалась и обсуждалась ранее для системы  $YbBaCo_4O_{7+x}$  [10]. Отметим, что образец  $Q_2$  перед дополнительным отжигом на воздухе имел практически такую же рентгенограмму, как и образец  $Q_1$ , т.е. описанная процедура синте-

за с закалкой дает близкие по структуре и содержанию кислорода образцы. Дополнительные перетирание, прессование и отжиг на воздухе приводят, по-видимому, к изменению содержания кислорода  $x$  в образце  $Q_2$  по сравнению с образцом  $Q_1$  и делают его близким к образцу с  $x = 0.1$ .

Особый интерес представляет рентгенограмма образца с избытком кислорода  $x = 0.2$ , величина и характер расщепления рефлексов на которой качественно отличаются от тех, что наблюдаются как для искаженных, так и для двухфазных образцов. Этот вопрос требует дополнительного исследования и в настоящей работе не обсуждается.

Таким образом, при небольшом отклонении от стехиометрии для  $x$  вблизи значения 0.1 в керамиках возможно развитие двух сценариев. В образце с  $x = 0.1$  и закаленном образце  $Q_2$  искажения гексагональной структуры отсутствуют, по-видимому, из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода в решетке. Структура становится дефектной, что препятствует согласованному упорядочению локальных структурных искажений по всему образцу. Возможно также расслоение образца на две фазы с различным содержанием кислорода. Реализация конкретного сценария зависит как от величины отклонения от стехиометрии, так и от процедуры получения керамики, главным образом на последней стадии (пористости керамики, температур и времени отжига в кислороде/воздухе и др.). Искажение кристаллической структуры в стехиометрическом образце или искаженной фазе приводит к снятию фрустраций и последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае можно ожидать появления явно выраженных магнитных фазовых переходов и аномалий упругих свойств системы.



**Рис. 3.** Зависимости относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  от температуры для закаленных образцов  $Q_1$  и  $Q_2$  кобальтитов  $YBaCo_4O_{7+x}$  (кривая  $1'$  соответствует состоянию образца, быстро охлажденному от комнатной температуры) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки); номера кривых соответствуют последовательности термоциклирования)

### 3.2. Модуль Юнга и внутреннее трение

Упругие модули очень чувствительны к фазовым переходам различной природы [19] и их температурные зависимости позволяют регистрировать как температуру перехода, так и влияние на переход различных факторов. В данной работе исследовались температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  серии соединений  $YBaCo_4O_{7+x}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), полученных по различным технологиям и различающихся величиной искажения структуры и содержанием кислорода. Для удобства сравнения для всех образцов на рисунках приведены относительные изменения модуля  $\Delta E(T)/E_0$  ( $\Delta E(T) = E(T) - E_0$ ,  $E_0 = E(T = 280 \text{ K})$ ), нормированные на значение  $E_0$  при  $T = 280 \text{ K}$ .

Для образцов с различной термообработкой, которые различаются величиной искажения структуры, температурные зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  обнаруживают существенно различное поведение. В интервале температур (80–280) К кривые  $\Delta E(T)/E_0$  де-

монстрируют гистерезис, величина которого, вообще говоря, различна и зависит от предыстории данной серии измерений. Для образца, быстро охлажденного от комнатной температуры до температуры жидкого азота (примерно за 20 мин; закалка), кривая  $\Delta E(T)/E_0$  сильно отличается (кривая  $1'$  на рис. 3), но последующее термоциклирование приводит к стабильной петле (кривые  $2'$  и  $3'$ ), для которой ширина между кривыми при охлаждении и нагреве уже не меняется и определяется свойствами образца: технологией синтеза образцов, содержанием кислорода, искажением структуры. На рисунках далее приводятся и обсуждаются такие установившиеся петли гистерезиса. Для неискаженного образца  $Q_2$  кривые  $\Delta E(T)/E_0$  при охлаждении от комнатной температуры обнаруживают типичное дебаевское поведение, которое при температуре ниже 130 К сменяется небольшим смягчением, т. е. уменьшением модуля при понижении температуры. При этом величина гистерезиса (ширина петли) не превышает  $0.5 \cdot 10^{-2}$ .

Для искаженного закаленного образца  $Q_1$  смягчение модуля начинается уже от комнатной температуры, а гистерезис увеличивается и достигает величины приблизительно  $1.5 \cdot 10^{-2}$  (максимальная ширина петли между кривыми  $2'$  и  $3'$  на рис. 3). Еще большего значения достигают величины смягчения ( $5 \cdot 10^{-2}$ ) и гистерезиса ( $5 \cdot 10^{-2}$ ) для стехиометрического искаженного образца с  $x = 0$  из серии отожженных образцов (рис. 4). Для этой серии образцов, подвергнутых дополнительному отжигу на воздухе, прослеживается связь между величинами гистерезиса и результирующего смягчения модуля с искажением структуры и отклонением от стехиометрии (сравните кривые для образцов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  на рис. 4). Отметим, что поведение образца  $x = 0.1$  близко к поведению, наблюдаемому для образца  $Q_2$ , только смягчение начинается с более высоких температур: 180 К и несколько больше по величине.

Описанное поведение кривых для исследованных образцов коррелирует с аномалиями модуля Юнга при магнитном фазовом переходе в области  $T_N$ . Для стехиометрического искаженного образца с  $x = 0$  в области магнитного фазового перехода  $T_N \approx 105 \text{ K}$  на фоне монотонного изменения  $\Delta E(T)/E_0$  наблюдаются скачки модуля Юнга (рис. 5), имеющие место как при нагреве, так и при охлаждении, и воспроизводящиеся при повторном термоциклировании. С учетом температурного хода на кривых  $\Delta E(T)/E_0$  (пунктиром показана экстраполяция температурного хода в области  $T_N$ ) величина

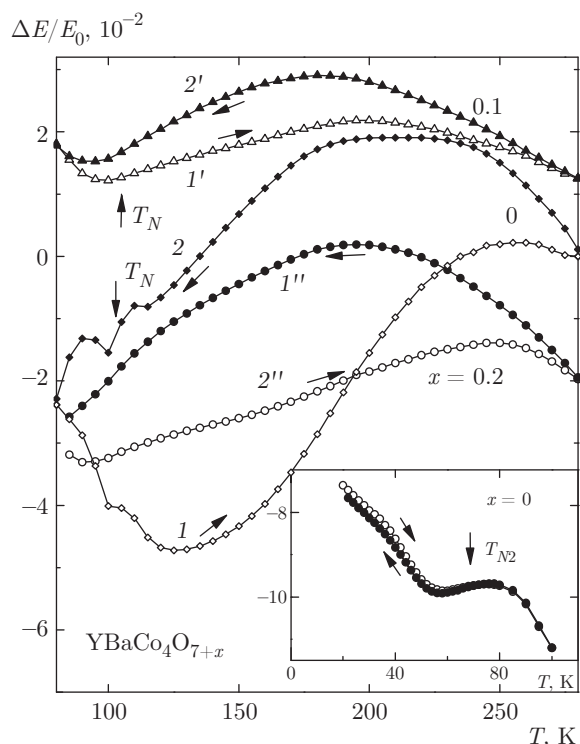


Рис. 4. Зависимости относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  от температуры для серии образцов  $YBaCo_4O_{7+x}$  с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; номера кривых соответствуют последовательности термодублирования). Кривые для  $x = 0.1, 0.2$  смещены по вертикальной оси на произвольную величину. На вставке показана зависимость  $\Delta E/E_0(T)$  в области перехода спиновой переориентации для стехиометрического образца с  $x = 0$

ны скачков при охлаждении и нагреве практически совпадают и составляют  $\delta E(T_N)/E_0 \approx 1 \cdot 10^{-2}$ . Точка фазового перехода  $T_N$  соответствует скачку на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  или максимуму производной модуля Юнга по температуре (рис. 6). Сравнимые по величине и характеру аномалии модуля наблюдаются в области  $T_N$  и для закаленного образца  $Q_1$  (рис. 3). Эти аномалии обусловлены магнитным фазовым переходом второго рода, температура которого совпадает с литературными данными.

Для стехиометрического соединения с  $x = 0$  (так же, как и для образца  $Q_1$ ) похожие аномалии наблюдаются и в области второго магнитного фазового перехода с  $T_{N2} \approx 70$  К. На зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  на фоне монотонного изменения модуля Юнга наблюдается плато (см. вставку на рис. 4), середина которого соответствует температуре магнитного перехода  $T_{N2}$ . Более точно температура определяется по максимуму производной.

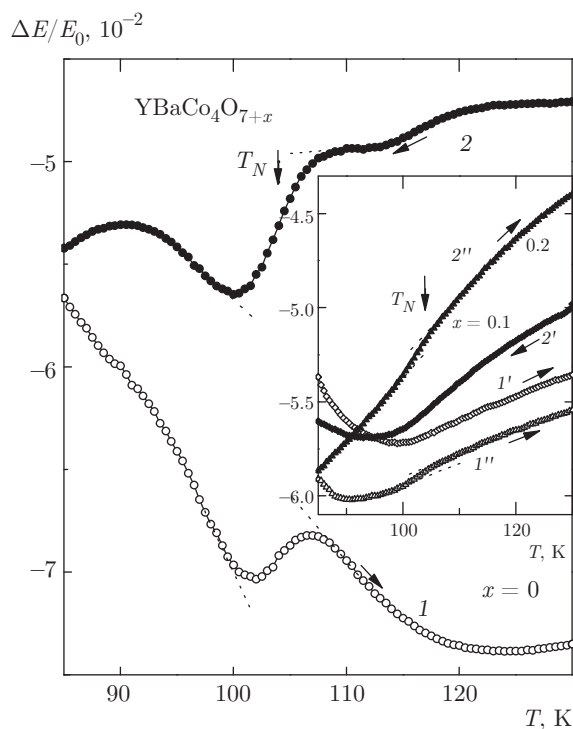
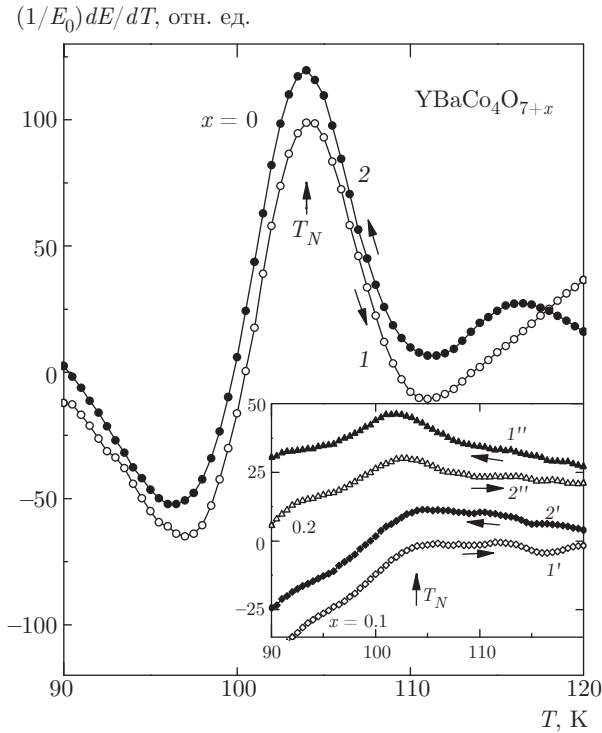


Рис. 5. Зависимости относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  от температуры для серии образцов  $YBaCo_4O_{7+x}$  с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ :  $x = 0$  (1, 2); 0.1 (1', 2'); 0.2 (1'', 2''). Кривые для различных  $x$  смещены по вертикальной оси на произвольную величину; пунктиром показана экстраполяция температурного хода вне аномалии

При увеличении кислорода в нестехиометрических образцах  $YBaCo_4O_{7.1}$  и  $YBaCo_4O_{7.2}$  скачки на температурных зависимостях модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  (рис. 5) при  $T_N$  очень резко уменьшаются, размываются и становятся практически ненаблюдаемыми. Их следы можно обнаружить только на производной  $(E_0^{-1})(dE/dT)$  (рис. 6), имеющей максимум в области  $T_N$ . Температура перехода, определенная по максимуму на кривой  $(E_0^{-1})(dE/dT)$ , составляет  $T_N = (104.0 \pm 0.2)$  К и заметно не меняется при отклонении от стехиометрии.

Обнаруженное влияние нестехиометрии по кислороду на магнитные фазовые переходы можно объяснить следующим образом. Искажение структуры стехиометрического  $YBaCo_4O_7$  при структурном фазовом переходе приводит к снятию фрустраций, что способствует установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае магнитный фазовый переход четко выражен.

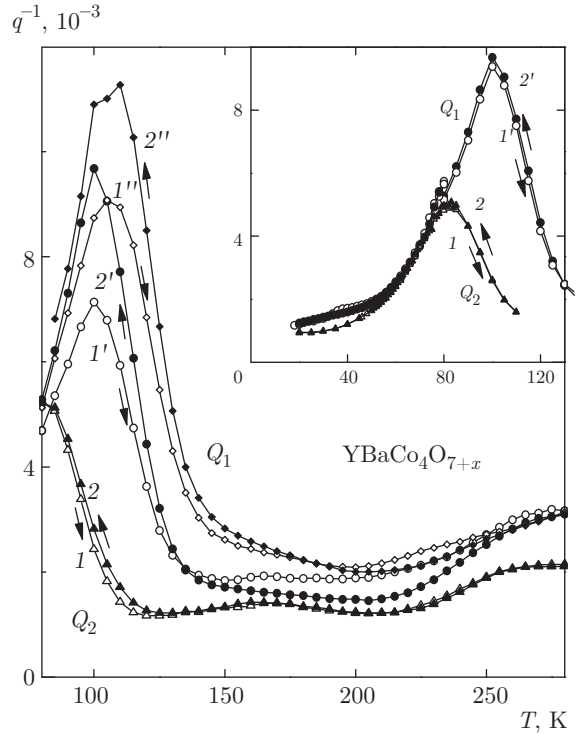




**Рис. 6.** Зависимости производной модуля Юнга  $(1/E_0)dE/dT$  от температуры для серии образцов  $YBaCo_4O_{7+x}$  с различным содержанием кислорода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ :  $x = 0$  (1, 2); 0.1 (1', 2'); 0.2 (1'', 2''). Кривые для различных  $x$  смещены по вертикальной оси на произвольную величину

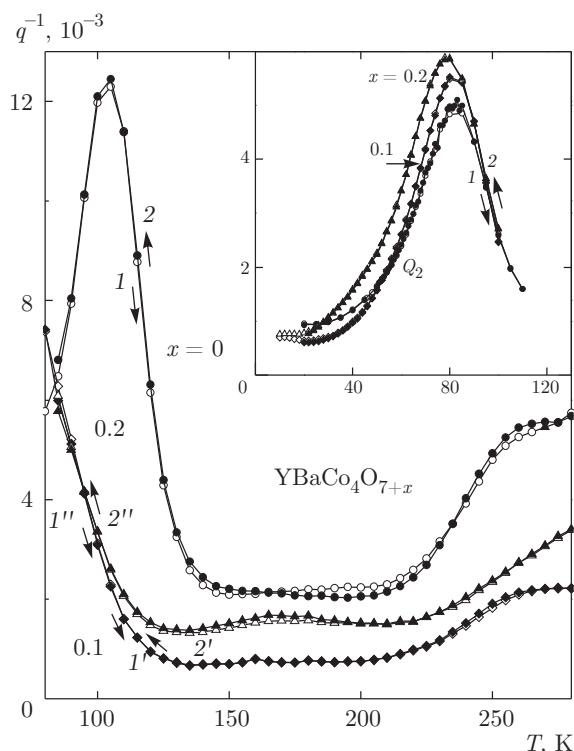
Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, и фрустрации в системе сохраняются. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов.

Изменение стехиометрии по кислороду проявляется также на температурных зависимостях коэффициента внутреннего трения  $q^{-1}(T)$ . На рис. 7 приведено сравнение зависимостей  $q^{-1}(T)$  для закаленных образцов  $Q_1$  и  $Q_2$ , которые не подвергались дополнительному отжигу. Максимум поглощения для закаленного образца  $Q_1$ , содержащего искаженную фазу, заметно больше по величине и соответствует температуре магнитного фазового перехода  $T_N \approx 105$  К. Ранее было обнаружено, что этот максимум поглощения пропадает в сильно замещенных кобальтатах  $YBaCoZn_3O_7$  [20], что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в кобальтовой подсистеме. Асимметричная форма максиму-



**Рис. 7.** Температурные зависимости внутреннего трения  $q^{-1}$  для закаленных образцов  $Q_1$  (кривые 1, 2) и  $Q_2$  (кривые 1', 2') кобальтитов  $YBaCo_4O_{7+x}$  при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; номера кривых соответствуют последовательности термоциклирования). Кривые 1'' и 2'' получены для образца  $Q_1$  на рабочей частоте  $f = 330$  кГц. На вставке показан максимум поглощения  $q^{-1}$  в области гелиевых температур

ма  $q^{-1}(T)$  для образца  $Q_1$  позволяет предположить, что максимум состоит из двух широких пиков, один из которых совпадает с температурой магнитного упорядочения в кобальтовой подсистеме (вставка на рис. 7). Действительно, опыт показывает, что внутреннее трение вблизи фазового перехода часто обнаруживает двойной максимум поглощения, один при температуре перехода, а второй при более низкой температуре, связанный, по-видимому с релаксацией доменов/локальных искажений. При увеличении частоты до  $f = 330$  кГц максимум  $q^{-1}(T)$  в области  $T_N$  несколько смещается (примерно на 3 К) по температуре (кривые 1'' и 2'' на рис. 7), что подтверждает его релаксационную природу. Для закаленного образца  $Q_2$  максимум поглощения смещен в область более низких температур и меньше по величине, т. е. для этого образца сохраняется только низкотемпературный максимум поглощения (вставка на рис. 7).



**Рис. 8.** Температурные зависимости внутреннего трения  $q^{-1}$  серии образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , подвергнутых дополнительному отжигу при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; номера кривых соответствуют последовательности термоциклирования):  $x = 0$  (1, 2); 0.1 (1', 2'); 0.2 (1'', 2''). На вставке показано сравнение максимумов поглощения  $q^{-1}$  для отожженных образцов с  $x = 0.1, 0.2$  и закаленного образца  $Q_2$

Небольшое превышение поглощения закаленного образца  $Q_1$  по сравнению с неискаженным образцом  $Q_2$  наблюдается также ниже  $T_{N2}$  (вставка на рис. 7). Отметим дополнительно широкий максимум  $q^{-1}(T)$  в области  $T \approx 280$  К для закаленного образца  $Q_1$  (или повышенное поглощение по сравнению с образцом  $Q_2$ ), который может быть связан с релаксацией структурных доменов ниже  $T_S$  (рис. 7). Этот максимум поглощения пропадает или существенно уменьшается для закаленного образца  $Q_1$ , у которого нет структурного перехода и, соответственно, релаксации структурных доменов.

Для серии образцов, подвергнутых дополнительному отжигу, прослеживаются аналогичные закономерности в поведении коэффициента внутреннего трения в зависимости от искажения структуры и содержания кислорода (рис. 8). Для стехиометрического искаженного образца с  $x = 0$  имеется большой максимум, состоящий из двух, тогда как для нестехиометрических образцов с  $x = 0.1$  и  $0.2$  со-

храняется только один низкотемпературный максимум. Для стехиометрического образца с  $x = 0$  величины максимумов  $q^{-1}(T)$  в области  $T_N \approx 105$  К и особенно 280 К увеличились по сравнению с закаленным образцом  $Q_1$ , который не подвергался дополнительному отжигу. Поведение максимумов поглощения  $q^{-1}(T)$  в области  $T \approx 80$  К для нестехиометрических образцов с  $x = 0.1$  и  $0.2$  очень близко к поведению  $q^{-1}(T)$  для образца  $Q_2$  (вставка на рис. 8).

Для кобальтитов с магнитными редкоземельными ионами температурные зависимости модулей Юнга и коэффициентов внутреннего трения схожи с аналогичными зависимостями для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [21]. Для стехиометрических искаженных образцов на фоне монотонного изменения модуля Юнга в области фазового перехода  $T_N \approx 105$  К наблюдаются скачок  $\Delta E/E_0$  и соответственно максимум на производной  $(E_0^{-1})(dE/dT)$ . Величина скачка для соединения  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  практически такая же, как и для Y-кобальтита. Для  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  скачок модуля меньше и трудно наблюдаем, однако на производной имеется максимум, соответствующий магнитному фазовому переходу при  $T_N \approx 94$  К. Эти скачки сопровождаются большим максимумом на зависимости  $q^{-1}(T)$  при  $T_N$ . Схожесть упругих аномалий соединений  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  с ионами Y, Ho, Er позволяет предположить, что основную роль в формировании магнитного поведения редкоземельных кобальтитов также играет кобальтовая подсистема. Отличие состоит в том, что в соединениях с магнитными РЗ-ионами не наблюдается переход типа спиновой перероентации ниже 80 К. Проявление взаимодействия с РЗ-подсистемой можно ожидать при более низких температурах.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окисные соединения кобальта с различными кристаллическими структурами остаются объектами интенсивных исследований благодаря сочетанию необычных наблюдаемых явлений и характеристик, а также в силу возможностей их практического применения. Способность катионов кобальта принимать различные зарядовое и спиновое состояния создает широкие возможности для получения новых сложных составов, необходимых для исследования фундаментальных проблем физики магнитных явлений. Магнитная решетка ионов кобальта в исследуемых кобальтитах  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  обнаруживает дополнительно магнитные фрустрации,

обусловленные топологией кристаллической структуры. Фрустрация обменных взаимодействий и переменная валентность в Со-подсистеме приводят к необычному магнитному поведению и особенностям различных физических свойств: магнитных, диэлектрических, транспортных, упругих и др. [19, 22–24]. Кроме того, искажение кристаллической структуры до полярной орторомбической  $Pbn2_1$  при структурном фазовом переходе обуславливает спонтанную электрическую поляризацию  $P_0$  и дополнительный вклад в поляризацию  $\Delta P_0(T, H)$  при возникновении или изменении магнитного порядка.

Высокая чувствительность магнитных фрустраций к искажению структуры стимулировала исследование влияния замещения ионов кобальта и/или РЗ-иона различными катионами. Было обнаружено сильное влияние на структурный переход небольшого замещения ионов кобальта на двухвалентный ( $Zn^{2+}$ ) или трехвалентный ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) катионы [25]. Однако практически не исследованным остается влияние отклонения кислородного индекса от стехиометрического значения на фазовые переходы в РЗ-кобальтатах, а также на их структурные, магнитные и транспортные свойства.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования структурных и упругих характеристик кобальтитов  $YBaCo_4O_{7+x}$  с немагнитными ионами  $Y^{3+}$ , приготовленных по различным технологиям и подвергнутых дополнительному отжигу. Для чистых РЗ-кобальтитов стехиометрического состава  $RBaCo_4O_7$  с различными РЗ-ионами наблюдается сильное смягчение модуля Юнга в парамагнитной области, обусловленное структурным фазовым переходом. При искажении структуры фрустрация обменных взаимодействий снимаются и стехиометрические образцы обнаруживают четкие магнитные фазовые переходы, сопровождаемые выраженными аномалиями физических свойств.

Проведенные нами исследования показали, что уже при незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду в образцах  $YBaCo_4O_{7+x}$  искажение структуры пропадает, фрустрация сохраняются и, соответственно, развитие дальнего магнитного порядка затрудняется. При этом на температурных зависимостях  $\Delta E(T)/E_0$  смягчение модуля и гистерезис существенно уменьшаются. Отсутствие дальнего магнитного порядка в нестехиометрических составах приводит к тому, что аномалии упругих характеристик при магнитном фазовом переходе быстро размываются и пропадают. Интересно, что для  $SrBaCo_4O_7$ , у которого искажение структуры на порядок больше и возникает уже при кри-

сталлизации, смягчение модуля Юнга в парамагнитной области невелико, а аномалия при магнитном переходе существенно увеличивается. Это отличие в поведении свидетельствует, на наш взгляд, о различном характере развития дальнего магнитного порядка для двух кобальтитов.

Таким образом, при небольшом отклонении от стехиометрии для  $x$  вблизи значения 0.1 искажение гексагональной структуры отсутствует, по видимому, из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода в решетке. Структура становится дефектной, что препятствует согласованному упорядочению локальных структурных искажений по всему образцу. Кроме того, для нестехиометрических и закаленных образцов возможно также расслоение образца на фазы с различным содержанием кислорода. Реализация конкретного сценария зависит как от величины отклонения от стехиометрии, так и от деталей процедуры получения керамики — пористости керамики, температур и времени отжига в кислороде/воздухе и др. Поскольку характер фазовых переходов и различные физические свойства в исследованной системе  $YBaCo_4O_{7+x}$  в очень сильной степени зависят от искажения структуры, которое определяется избытком кислорода, представляет интерес дальнейшее исследование фазообразования и фазовой диаграммы этой системы при отклонении кислорода от стехиометрии.

## 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. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
8. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).

9. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., ЖСХ **6**, 1108 (2008).
10. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 1136 (2006).
11. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B **80**, 144107 (2009).
12. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., Phys. Rev. B **83**, 094412 (2011).
13. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1249 (2010).
14. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., Phys. Rev. B **87**, 064419 (2013).
15. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054707 (2006).
16. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, J. Phys.: Conf. Ser. **145**, 012076 (2009).
17. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., Неорганические материалы **49**, 668 (2013).
18. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., Изв. РАН, сер. физ. **77**, 173 (2013).
19. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреевко и др., ЖЭТФ **140**, 282 (2011).
20. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., ЖЭТФ **149**, 155 (2016).
21. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko et al., Sol. St. Phenom. **233–234**, 145 (2015).
22. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, 98 (2006).
23. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., Phys. Rev. B **88**, 174403 (2013).
24. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
25. B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong et al., Z. Anorg. Allg. Chem. **635**, 1869 (2009).