

ВЛИЯНИЕ ФРУСТРИРОВАННОЙ Co-ПОДСИСТЕМЫ НА МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Er-ПОДСИСТЕМЫ В СЛОИСТОМ КОБАЛЬТИТЕ $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$

З. А. Казей*, М. М. Маркина, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, Д. Д. Гусев

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

Поступила в редакцию 17 февраля 2026 г.,
после переработки 23 марта 2026 г.
Принята к публикации 24 марта 2026 г.

Проведены экспериментальные исследования и теоретическое моделирование магнитных свойств и теплоемкости стехиометрического кобальтита $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$. Сравнение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и теплоемкости $C_p(T)$ стехиометрических Er- и Y-кобальтитов, известных как «114», в области температур структурного T_S и магнитного T_{N_1} переходов свидетельствует об аналогичном поведении Co-подсистемы в этих соединениях. Слабовыраженные аномалии зависимостей $\chi(T)$ и $C_p(T)$ в области магнитного перехода T_{N_1} подтверждают, что формирование магнитного порядка в фрустрированной Co-подсистеме происходит в широком температурном интервале выше T_{N_1} . Поведение Er-подсистемы, вклад от которой в магнитные свойства ниже температуры 100 К доминирует, отличается от поведения свободного иона Er^{3+} и свидетельствует о наличии кристаллического и молекулярного полей на ионах Er^{3+} . Получено качественное описание магнитных свойств и теплоемкости $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при низких температурах с учетом гексагонального кристаллического поля и молекулярного поля от упорядоченной фрустрированной Co-подсистемы на ионах Er^{3+} .

Ключевые слова: слоистые кобальтиты 114, фрустрированная магнитная система, структурный и магнитный переходы, ближний магнитный порядок, кристаллическое поле, магнитные свойства, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044451026060055

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением исследований в физике твердого тела является изучение магнитного поведения и физических свойств систем, топология кристаллической структуры которых обнаруживает фрустрации обменного взаимодействия, обусловленные геометрическим фактором в расположении ближайших соседей в магнитной подсистеме [1, 2]. В таких системах за счет конкуренции между различными вкладами в энергию и при наличии значительного числа дефектов и примесей происходит нарушение обычной симметрии и наряду с магнитоупорядоченным состоянием могут наблюдаться экзотиче-

ские сильно запутанные квантовые основные состояния типа спиновой жидкости и спинового льда [3–6].

Квантовая спиновая жидкость представляет собой уникальное состояние твердого тела, в котором, несмотря на существенные обменные взаимодействия, при $T \rightarrow 0$ не образуется дальний магнитный порядок, присутствуют дробные квазичастицы и квантовая запутанность [7, 8]. Особенности основного состояния двух типов спиновой жидкости: со щелью в спектре магнитных возбуждений и без щели, обсуждаются в теоретических работах [9–11].

Исследованию природы и характера фазовых переходов и квантового основного состояния в фрустрированных антиферромагнитных (AF) системах с различной обменной топологией посвящено множество работ. Теоретически и экспериментально показано, что в этих системах различные слабые возмущения, такие как небольшие искажения структуры, взаимодействие со следующими за ближайшими со-

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

седами, магнитная анизотропия и др., могут снимать или уменьшать вырождение основного состояния и благоприятствовать возникновению дальнего магнитного порядка при конечной температуре [12]. В случае изотропного взаимодействия Гейзенберга в сетке КагOME фрустрация снимается полностью, а для взаимодействия Китаева в сетке пчелиных сот фрустрация присутствует и зависит от связей [13].

Наиболее простыми и изученными фрустрированными системами являются антиферромагнетики с двумерной сеткой КагOME и структурой пироклора, основным структурным мотивом которых являются треугольники, соединенные по вершинам. Для изолированного треугольника с одинаковыми АF-взаимодействиями между магнитными ионами минимуму энергии соответствуют две конфигурации, различающиеся направлением вращения момента при движении от 1-го к 3-му иону против часовой стрелки (положительная хиральность) или по часовой стрелке (отрицательная хиральность). Для идеальной решетки КагOME основное магнитное состояние сильно вырождено, так как имеются конкурирующие магнитные структуры с однородной или различными неоднородными упаковками треугольников с разной хиральностью [14–17].

Кристаллическая структура исследованных слоистых редкоземельных (РЗ) кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ (структура R114, R — РЗ-ион) при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [18–22]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои КагOME. Подрешетка ионов кобальта в структуре R114 соответствует новой обменной топологии, где геометрические фрустрации обусловлены наличием как тригональных бипирамид, так и треугольных кластеров. Первая является примером новой структурной единицы (кластера), которая раньше не наблюдалась в других фрустрированных системах [23]. Уровень фрустрации варьируется в интервале от -1 (фрустрации нет) до $+1$ (полностью фрустрированный случай) и определяется как $F_C = E_f/E_b$, где E_f — энергия основного состояния фрустрированной спиновой структуры, а E_b — «базисная» энергия гипотетической спиновой структуры, в которой все парные взаимодействия насыщены. В иерархии фрустрированных кластеров по уровню фрустрации бипирамида располагается между треугольником ($F_C = -1/2$) и тетраэдром ($F_C = -1/3$). Фрустрации в магнитной подсистеме кобальта приводят к вырожденному основному со-

стоянию и отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [24]. Искажение кристаллической структуры и различные слабые взаимодействия способны частично или полностью снять фрустрации и привести к появлению дальнего магнитного порядка. В стехиометрических кобальтитах небольшое искажение структуры благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме ниже температуры T_S структурного перехода [25, 26].

Слоистые РЗ-кобальтиты $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ образуются с ионами Y, Ca и тяжелыми РЗ-ионами, начиная с Tb (переменная x обозначает отклонение от стехиометрии по кислороду). Стехиометрические соединения с трехвалентным ионом R^{3+} содержат ионы кобальта смешанной валентности Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 3 : 1, которые распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций. Соединения обладают большим разнообразием интересных физических свойств, обусловленных сочетанием в структуре смешанной валентности кобальта и двух типов двумерных фрустрированных решеток: треугольной и КагOME [27–32].

В Y-кобальтите, содержащем один тип магнитных ионов, симметрия понижается от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$, $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$) при $T_S = 313$ К. Ниже структурного перехода в $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ последовательно наблюдается трехмерное антиферромагнитное упорядочение в Со-подсистеме при $T_{N_1} \approx 110$ К [24, 27, 33] и переход спиновой переориентации при $T_{N_2} \approx 70$ К [24, 34]. Из-за фрустрации обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры $\Theta_{CW} = -508$ К [24, 27], параметр фрустрации $f = \Theta_{CW}/T_N \approx 4.6$. Изменения величины искажения структуры и температур перехода при различных замещениях в Со- и РЗ-под решетках или отклонении от стехиометрии изучены в работах [35–37]. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со-подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии [38].

Информация о магнитном поведении кобальтитов с магнитными РЗ-ионами в литературе достаточно скудная. Установлено, что их структура также обнаруживает небольшое искажение, и температура структурного перехода T_S монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ-иона [39–42]. Открытым остается вопрос о поведении РЗ-

подсистемы и о взаимодействии RЗ- и Co-подсистем в этих двухподрешеточных магнетиках сложного состава. Можно ожидать, что характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ будут зависеть не только от искажения структуры, но и от магнитной анизотропии RЗ-подсистемы. Представляет интерес, на наш взгляд, исследование слоистых кобальтитов с магнитными RЗ-ионами, дающими существенный вклад в магнитную анизотропию. Для этой цели проведены сравнительные исследования стехиометрических кобальтитов с ионами Y^{3+} и Er^{3+} , ионные радиусы которых достаточно близки, так что кристаллическая структура и обменные параметры для двух систем также близки. Настоящая работа направлена на выявление различных факторов, которые могут способствовать или препятствовать установлению дальнего магнитного порядка в фрустрированных слоистых кобальтитах.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования магнитных и тепловых свойств проводились на поликристаллических образцах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, близких к стехиометрическим с $x \approx 0$, синтезированных по керамической технологии. Синтез проводился в три стадии с закалкой в конце отжига и промежуточным перетиранием (см. детали в [43]). На окончательном этапе спрессованные таблетки отжигали при температуре 1100°C в течение 50–70 ч и охлаждали в выключенной печи до комнатной температуры или закачивали при температуре $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Для получения стехиометрических однородных образцов с $x \approx 0$ проводился дополнительный отжиг в вакууме при 500°C [43, 44]. Отожженные образцы являются, на наш взгляд, более равновесными по распределению кислорода, поэтому структурные и магнитные переходы в таких образцах, как показывают наши исследования, являются более резкими.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [45] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [36]). Восстановление высоковалентных ионов Co^{3+} в образце до ионов Co^{2+} приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02 M раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дозируемым электронной поршневой бюреткой. Ко-

нечная точка титрования (точка эквивалентности) определялась по скачку потенциала в процессе химической реакции при измерении ЭДС обратимого гальванического элемента. Относительная ошибка определения отклонения кислорода x от стехиометрии составляет примерно 1.5 %.

Рентгенографические исследования на дифрактометре STOE с монохроматором на первичном пучке ($\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение) подтвердили, что исследуемые образцы $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при комнатной температуре имеют гексагональную структуру (образцы содержали небольшое количество, около 1 %, оксида эрбия) и не обнаруживают расслоения на фазы с близкими параметрами, что характерно для нестехиометрических и неоднородных образцов.

Температурные и полевые зависимости магнитного момента M были исследованы при помощи опции вибрационного магнитометра системы измерений физических свойств твердых тел PPMS-9, Quantum Design. Эксперименты проводились в интервале температур $2\text{--}390\text{ K}$ в полях от 0.1 до $90\text{ k}\text{Э}$ в режиме непрерывной развертки температуры со скоростью $1\text{ K}/\text{мин}$ при постоянном поле или в режиме увеличения магнитного поля со скоростью $100\text{ Э}/\text{с}$ при постоянной температуре. Температурные зависимости $M(T)$ измерялись при повышении температуры в двух режимах: после предварительного охлаждения образца без поля (ZFC) или в поле $1\text{ k}\text{Э}$ (FC).

Температурные зависимости теплоемкости были исследованы при помощи релаксационного калориметра системы измерения физических свойств PPMS-9T, Quantum Design. Данная автоматизированная система бесконтактно измеряет теплоемкость C_p в интервале температур $2\text{--}350\text{ K}$ с погрешностью измерений по абсолютной величине не более 5 %. Измерения происходят при постоянной откачке паров гелия в вакууме до давления около 0.01 мторр . Образец массой $2\text{--}8\text{ мг}$ в форме пластины с одной плоской поверхностью размещается на микрокалориметрической кварцевой платформе со встроенными нагревателем и термометром. Для создания теплового контакта с платформой используются высоковакуумные смазки Apiezon N в интервале $2\text{--}290\text{ K}$ или Apiezon H в интервале $255\text{--}350\text{ K}$. Теплоемкость платформы с нанесенной смазкой массой $0.2\text{--}0.3\text{ мг}$ измеряется заранее в отдельном эксперименте и автоматически вычитается из общей теплоемкости в процессе измерений. В настоящей работе измерения были проведены без магнитного поля.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Вид гамильтониана и последовательность учета различных его членов определяется иерархией взаимодействий в системе $\text{Er}114$. Наиболее сильным взаимодействием является кристаллическое поле (crystal field, CF), приводящее к расщеплению основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} на величину 300–400 К. Более слабое обменное взаимодействие Co-Co приводит к магнитному упорядочению в Co -подсистеме, а наиболее слабое обменное взаимодействие Er-Co обуславливает эффективное поле на ионах Er от упорядоченной Co -подсистемы. Низколежащие дублетные уровни расщепленного основного мультиплета крамерсовского иона Er^{3+} в гексагональном кристаллическом поле (с малыми ромбическими искажениями) определяют магнитные свойства соединения $\text{Er}114$ при низких температурах и, в частности, могут приводить к значительной магнитной анизотропии, описываемой компонентами g -фактора вдоль g_c и перпендикулярно g_a гексагональной оси c .

Для описания магнитных свойств исследуемого соединения $\text{Er}114$ мы используем упрощенную модель, учитывающую тот факт, что основной вклад в его восприимчивость и намагниченность при температурах ниже 100 К дает Er -подсистема. В нашем рассмотрении поведение Co -подсистемы не анализируется и предполагается таким же, как в Y -аналоге, так как эти кобальтиты очень близки по структуре. Магнитная структура стехиометрического соединения $\text{Y}114$ является многоподрешеточной со скошенными моментами с преимущественной ориентацией моментов вдоль гексагональной оси c и не имеет нескомпенсированного магнитного момента [24]. Упорядоченная Co -подсистема создает молекулярное (эффективное) поле на ионах Er^{3+} такое, что в отсутствие внешнего магнитного поля моменты от различных ионов Er также скомпенсированы. Для упрощенных расчетов достаточно рассматривать две АФ-подрешетки Er , которые находятся во внешнем магнитном поле \mathbf{H} и в молекулярном поле $\mathbf{H}_{m,i}$ ($i = 1, 2$) от упорядоченной Co -подсистемы. В отсутствие внешнего магнитного поля, $H = 0$ (начальная восприимчивость, теплоемкость), две Er -подрешетки эквивалентны и индекс « i » у $\mathbf{H}_{m,i}$ можно опустить.

Полный гамильтониан для одного Er -иона из i -й подрешетки ($i = 1, 2$) может быть выражен как сумма одночастичных гамильтонианов и в общем случае включает гамильтониан кристаллического по-

ля \mathcal{H}_{CF} и член, описывающий взаимодействие углового момента \mathbf{J} иона с внешним \mathbf{H} и эффективным $\mathbf{H}_{m,i}$ полями. Используя метод эквивалентных операторов [46] и приближение молекулярного поля для парных взаимодействий, эти члены можно записать в виде (более подробно см., например, [47]):

$$\mathcal{H}_{\text{Er},i} = \mathcal{H}_{CF} - g_J \mu_B \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{m,i}(T)). \quad (1)$$

Здесь g_J — фактор Ланде иона Er^{3+} , μ_B — магнетон Бора, а \mathcal{H}_{CF} определяется выражением

$$\mathcal{H}_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J B_4^0 O_4^0 + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6), \quad (2)$$

где α_J , β_J , γ_J — параметры Стивенса, O_n^m и B_n^m ($n = 2, 4, 6$; $m = 0, 6$; $m \leq n$) — операторы Стивенса и параметры кристаллического поля соответственно.

Гамильтониан (2) определяется симметрией локального окружения редкоземельного иона. Данные о CF в слоистых кобальтитах $\text{R}114$ в литературе отсутствуют. Для численных расчетов мы использовали набор из четырех параметров CF (в см^{-1}) для гексагонального кристалла $\text{Er} : \text{LaCl}_3$ [48],

$$B_2^0 = 94, \quad B_4^0 = -37, \quad B_6^0 = -27, \quad B_6^6 = 265,$$

из которых только параметр B_6^6 приводит к смешиванию состояний с фиксированной проекцией M_J момента на ось квантования. При ромбическом искажении структуры в гамильтониан \mathcal{H}_{CF} следует добавить еще члены типа $B_2^2 O_2^2$, $B_4^2 O_4^2, \dots$, которые, однако, при небольшом искажении структуры $\varepsilon_o = (a_o - b_o/\sqrt{3})/a_o \approx 10^{-3}$ не приводят к существенному изменению электронной структуры РЗ-иона. Уровни энергии крамерсовского иона Er^{3+} остаются дублетными, и это вырождение снимается только взаимодействиями, линейными по \mathbf{J} . В модели молекулярного поля эффективное поле $\mathbf{H}_{m,i}(T)$ на ионе Er от упорядоченной Co -подсистемы пропорционально среднему магнитному моменту $M_{\text{Co},i}(T)$ иона Co и константе λ_{fd} обменного $f-d$ -взаимодействия. Зависимость эффективного поля $\mathbf{H}_{m,i}(T)$ от температуры определяется изменением момента $M_{\text{Co},i}(T)$, и для дальнейших расчетов ее удобно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{m,i}(T) &= \mathbf{H}_{m,i}(0) M_{\text{Co},i}(T) / M_{\text{Co},i}(0) = \\ &= \mathbf{H}_{m,i}(0) \sigma_{\text{Co},i}(T), \quad (3) \end{aligned}$$

где $\sigma_{Co,i}(T)$ — нормированный магнитный момент Со-подрешетки (параметр порядка).

В силу фрустрированности обменных взаимодействий магнитный порядок в Со-подсистеме начинает развиваться постепенно ниже T_S и формируется окончательно при $T_{N_1} \approx 110$ К. Хотя магнитный момент $M_{Co,i}(T)$ иона Со в подрешетке меняется сложным образом с температурой, для анализа магнитных аномалий в Ер-подрешетке ниже T_{N_1} мы будем использовать упрощенную зависимость $\sigma_{Co,i}(T)$, полученную для магнетика со спином $S = 3/2$ в приближении молекулярного поля с параметром λ_{fd} , определенным из температуры перехода T_{N_1} . При моделировании будут варьироваться только величина $H_{m,i}(0)$ максимального эффективного поля на ионах Er^{3+} в пределе низких температур и его ориентация. Дополнительное эффективное поле на ионах Со за счет $f-d$ -обмена необходимо учитывать наряду с сильным $d-d$ -обменом, и оно может несколько сместить температуру перехода T_{N_1} и изменить легкую ось для моментов иона Со. Ориентация эффективного обменного поля $H_{m,i}(0)$ в Ер114 не известна, и признаки второго перехода типа спиновой переориентации, наблюдаемого в Y114, в наших экспериментах не обнаруживаются.

Обе магнитные подсистемы дают вклад в магнитные свойства и теплоемкость эрбиевого кобальтита, но далее мы рассчитываем вклад Ер-подсистемы, который доминирует при низких температурах. Основное внимание уделяется наблюдаемым эффектам в магнитных свойствах и теплоемкости, обусловленным появлением (или сильным возрастанием) молекулярного поля $H_{m,i}(T)$ от упорядоченной Со-подсистемы на ионах Er^{3+} . Из гамильтониана (1) определялась электронная структура иона Er^{3+} : энергетический спектр E_i и волновые функции ψ_i . Электронная структура позволяет далее рассчитать кривые намагничивания и начальную магнитную восприимчивость (наклон начальных линейных участков кривых намагничивания) соединения Ер114 для молекулярного поля $H_{m,i}(T)$ вдоль и перпендикулярно гексагональной оси c и для различных направлений внешнего магнитного поля. Вклад в теплоемкость Ер-подсистемы рассчитывался с учетом зависимости электронной структуры иона Er^{3+} от температуры из-за изменения молекулярного поля $H_{m,i}(T)$ при $T < T_{N_1}$. Резкое изменение $H_{m,i}(T)$, как ожидалось, может приводить к выраженным аномалиям магнитных свойств и теплоемкости вблизи T_{N_1} .

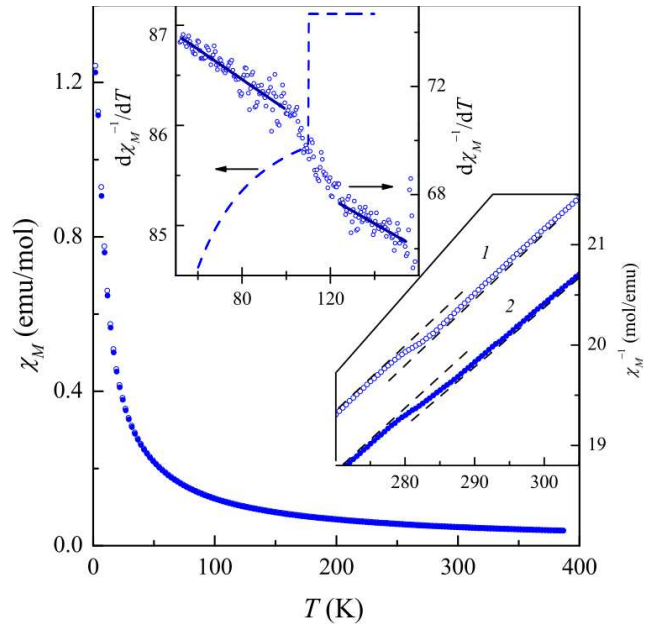


Рис. 1. Температурная зависимость молярной восприимчивости $\chi_M(T)$ образца $ErBaCo_4O_7$. Вставка внизу — кривая $\chi_M^{-1}(T)$ вблизи температуры структурного перехода в увеличенном масштабе: ZFC — символы 1, FC — символы 2. Вставка сверху — производная обратной молярной восприимчивости $d\chi_M^{-1}/dT$ в области температуры T_{N_1} магнитного перехода (точки — эксперимент, штриховая линия — расчет для свободного иона)

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Магнитные свойства $ErBaCo_4O_7$

На рис. 1 приведена кривая $\chi_M(T)$ молярной магнитной восприимчивости в поле $H = 1$ кЭ при повышении температуры для стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$ после предварительного охлаждения без поля (ZFC, символы 1) и в поле 1 кЭ (FC, символы 2). Выше температуры T_S зависимость $\chi_M^{-1}(T)$ следует обобщенному закону Кюри – Вейсса с параметрами $C = 10.40$ э.м.е.·К/моль, $\Theta_{CW} = -5.3$ К (нижняя вставка на рис. 1), где вклад от Со-подсистемы, слабо меняющийся в интервале от T_S до 380 К, включен в температурно-независимый член χ_0 . Оценка значения эффективного магнитного момента иона Er^{3+} на формульную единицу ($\mu_{eff} = 9.12\mu_B$), полученная из этих данных, дает значение, очень близкое к теоретической величине $\mu_{eff} = 9.58\mu_B$ для свободного иона Er^{3+} .

В области структурного фазового перехода видна слабовыраженная аномалия на фоне значительного температурного хода, обусловленного парамагнитным вкладом ионов Er^{3+} (нижняя вставка на

рис. 1). Если аппроксимировать этот вклад в небольшом интервале вблизи T_S линейной зависимостью $\chi_{M,Er\ para}$ и вычесть, то аномалия на кривой

$$\Delta\chi_{M,Co} = \chi_{M,Er114}(T) - \chi_{M,Er\ para}(T) \quad (4)$$

при структурном переходе будет иметь тот же вид и величину, что и в Y-кобальтите (рис. 2 вверху). Видно, что структурный переход в режиме ZFC более резкий, тогда как в режиме FC переход в этом представлении становится более широким и расщепляется на несколько аномалий. Это также хорошо видно на температурной производной $d\chi_{M,Co}^{-1}/dT$ в области температуры T_S , где в режиме FC наблюдается вместо одного несколько пиков, величина которых больше разброса точек на кривой. Температура перехода $T_S = 281.0$ К хорошо согласуется с результатами измерения упругих и структурных свойств [35, 36, 49] и теплоемкости (см. далее).

Зависимость $\chi_M^{-1}(T)$ почти линейна в широком диапазоне температур 100–400 К и заметно отклоняется от линейности только ниже 100 К (рис. 3). Сравнение восприимчивостей Er- и Y-кобальтитов показывает, что вклад Co-подсистемы при высокой температуре (около 400 К) составляет до 20–30 % от общей величины восприимчивости, а ниже 100 К уменьшается до 1–2%, и доминирующим становится вклад от Er-подсистемы. Предполагая, что PЗ-подсистема слабо связана с Co-подсистемой, можно получить восприимчивость Er-подсистемы как разность

$$\chi_{M,Er}(T) = \chi_{M,Er114}(T) - \chi_{M,Y114}(T). \quad (5)$$

Отклонение зависимости $\chi_M^{-1}(T)$ от линейной при более низких температурах связано, на наш взгляд, с влиянием кристаллического поля на электронную структуру иона Er^{3+} .

Расщепление основного мультиплета PЗ-ионов в оксидах составляет величину 300–400 К, поэтому восприимчивость будет изменяться при понижении температуры из-за изменения заселенности уровней, расщепленных CF. Отсутствие, по нашим сведениям, каких-либо данных о CF в кобальтитах R114 не позволяет провести точные расчеты зависимости $\chi_M^{-1}(T)$. Используя набор из четырех параметров модельного CF для гексагонального кристалла $Er:LaCl_3$ [48], мы рассчитали расщепление основного мультиплета иона Er^{3+} . Для данного набора параметров CF нижними оказываются два сильно-анизотропных дублета с волновыми функциями

$$\begin{aligned} \psi_{1,2} &= \mp 0.76| \pm 7/2 \rangle \pm 0.65| \mp 5/2 \rangle, \\ \psi_{3,4} &= -0.37| \pm 15/2 \rangle + 0.62| \pm 3/2 \rangle - 0.70| \mp 9/2 \rangle, \end{aligned}$$

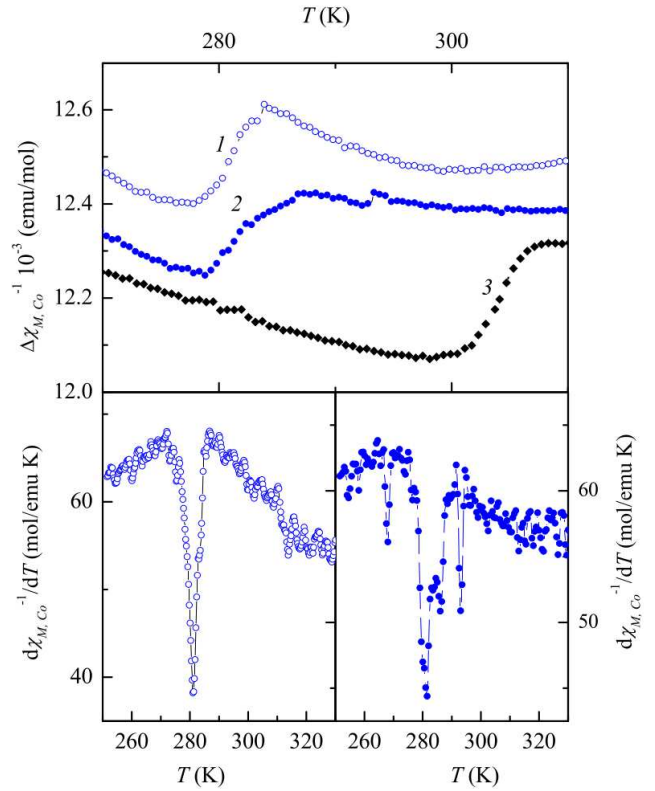


Рис. 2. Верхняя панель — температурная зависимость молярной восприимчивости (формула (4)) Co-подсистемы образца $ErBaCo_4O_7$ после вычитания парамагнитного вклада Er-подсистемы в режимах ZFC (кривая 1) и FC (кривая 2). Для сравнения показана зависимость $\chi_{M,Y114}(T)$ образца $YBaCo_4O_7$ (кривая 3). Нижняя панель — температурная зависимость производной обратной молярной восприимчивости $d\chi_{M,Co}^{-1}/dT$ в области структурного перехода для образца $ErBaCo_4O_7$ в режимах ZFC (слева) и FC (справа)

разделенных щелью $E_{41} = E_4 - E_1 \simeq 60$ К (вставка на рис. 4). Расщепление и заселенность этих дублетов в основном определяют магнитное поведение Er-подсистемы при низких температурах. Для ориентации поля $\mathbf{H} \perp c$ нижний дублет сильно расщепляется с компонентой g -фактора $g_a \approx 8.8$, тогда как второй дублет расщепляется мало. В поле около 30 кЭ расщепление нижнего дублета замедляется, что связано с взаимодействием (смешиванием) волновых функций нижних дублетов. Существенно меньшее расщепление нижнего дублета в поле $\mathbf{H} \parallel c$ (компонента g -фактора $g_c \approx 2.1$) определяет большую магнитную анизотропию при низких температурах с легкой осью, перпендикулярной гексагональной оси c .

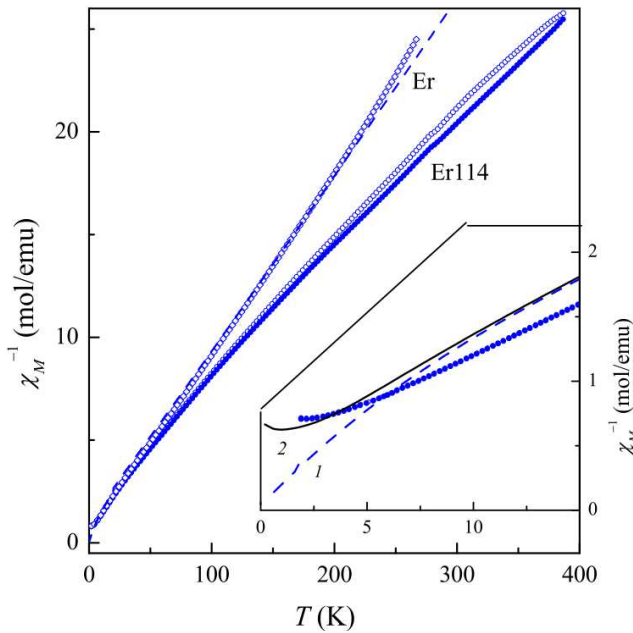


Рис. 3. Сравнение экспериментальных температурных зависимостей обратной молярной восприимчивости образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ (Er114) и Er-подсистемы (формула (5), точки) без вклада Co-подсистемы (вставка) с кривыми, рассчитанными для гексагонального CF без учета (штриховая кривая 1) и с учетом (сплошная кривая 2) молекулярного поля $H_{m,a}(0) \simeq 10$ кЭ от Co-подсистемы вдоль легкой оси a

В области высоких и промежуточных температур, где разность заселенностей расщепленных уровней мультиплетта в CF сказывается мало, анизотропия восприимчивости определяется величиной $(\chi_c - \chi_a)/\chi_{av} \sim \alpha_J B_2^0$ и в серии R114 имеет наименьшее значение для иона Er^{3+} . Поэтому в этой области температур усредненная по ориентациям кристаллитов восприимчивость $\chi_{av}(T) = [2\chi_a(T) + \chi_c(T)]/3$ образца близка к значениям для свободного Er-иона, а $\chi_a(T)$ и $\chi_c(T)$ дают сравнимые вклады в нее. В области низких температур $\chi_a(T) \gg \chi_c(T)$ и восприимчивость на поликристалле определяется восприимчивостью $\chi_a(T)$ вдоль легкой оси. Основное отличие рассчитанной кривой $\chi_{av}(T)$, полученной при усреднении по ориентациям кристаллитов (штриховая кривая 1 на нижней вставке к рис. 3), от экспериментальных данных (точки) состоит в неограниченном возрастании рассчитанной восприимчивости при низких температурах. Для крамерсовского иона Er^{3+} с дублетным основным уровнем при отсутствии магнитного упорядочения в Er-подсистеме восприимчивость должна расти, тогда как в эксперименте при $T \lesssim 5$ К восприимчивость выхо-

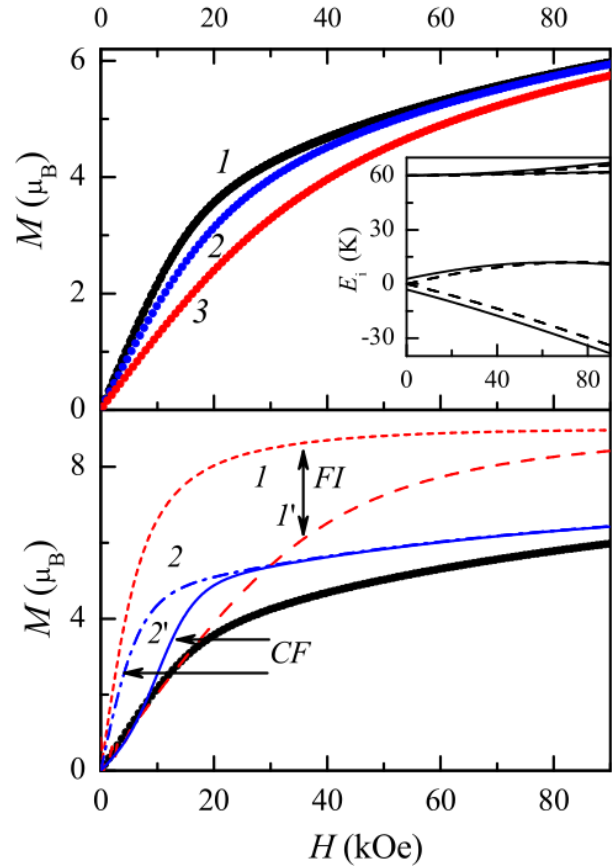


Рис. 4. Верхняя панель — намагниченность $M(H)$ образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в статическом поле при температурах $T = 2, 5, 10$ К (кривые 1, 2, 3 соответственно). Нижняя панель — сравнение рассчитанной намагниченности $M(H)$ при $T = 2$ К для свободного иона Er (кривые FI) и иона в кристаллическом поле (кривые CF) в отсутствие обменного поля, $H_{m,a}(0) = 0$ (кривые 1, 2), и при наличии обменного поля, $H_{m,a}(0) = 10$ кЭ (кривые 1', 2'), создаваемого Co-подсистемой вдоль легкой оси a . Вставка сверху — рассчитанные нижние уровни энергии иона Er^{3+} в гексагональном CF для внешнего поля $\mathbf{H} \perp c$, $H \leq 90$ кЭ без учета (штриховые линии) и с учетом (сплошные линии) молекулярного поля $H_{m,a}(0) = 10$ кЭ, создаваемого Co-подсистемой вдоль легкой оси a

дит на постоянную величину. Это расхождение может свидетельствовать о расщеплении нижнего дублета молекулярным полем от упорядоченной Co-подсистемы с дальним или ближним магнитным порядком.

Анализ кривых намагничивания $M(H)$ при низких температурах также требует учета эффектов CF для Er-подсистемы (рис. 4). Для свободного иона (free ion, FI) в отсутствие кристаллического и молекулярного полей намагниченность при $T = 2$ К уже в поле $H \simeq 40$ кЭ должна достигать 97%

от величины насыщения $M_0 = 9\mu_B$. При наличии АФ молекулярного поля $H_{m,i}(0) \simeq 10$ кЭ на ионах Er^{3+} , но при отсутствии кристаллического поля, в Er-подсистеме должно наблюдаться индуцированное АФ-упорядочение. Экспериментальная намагниченность, показанная на верхней панели рис. 4, в поле $H \simeq 20$ кЭ быстро достигает величины $4\mu_B$ и продолжает расти с меньшей производной при дальнейшем повышении поля. Такого поведения магнитных свойств Er-подсистемы при низких температурах можно ожидать, если за счет CF в спектре иона Er^{3+} нижним оказывается изолированный дублет, дополнительно расщепленный молекулярным полем, введенным упорядоченной Со-подсистемой.

Усреднение по ориентациям кристаллитов намагниченности, которая, в отличие от начальной восприимчивости, не является тензором второго ранга, требует знания надежных параметров CF. Поэтому мы ограничились расчетами с параметрами CF для кристалла $\text{Er}:\text{LaCl}_3$ намагниченности вдоль легкой оси, которая при большой анизотропии дает доминирующий вклад. При большой магнитной анизотропии для поликристаллического образца вклад в намагниченность от кристаллитов с трудной осью вдоль внешнего поля незначителен. Поэтому усреднение по ориентации кристаллитов не проводилось, и экспериментальная намагниченность будет меньше рассчитанной вдоль легкой оси примерно на 20–30%. За счет расщепления молекулярным полем $H_{m,a}$ вдоль оси a нижнего дублета (вставка на рис. 4, сплошные линии) начальная восприимчивость в области $T < 5$ К уменьшается и выходит на плато. Так как ориентация эффективного обменного поля в $\text{Er}114$ неизвестна, были проведены расчеты для ориентации поля вдоль $H_{m,c}(0)$ и перпендикулярно $H_{m,a}(0)$ гексагональной оси. Учет молекулярного поля $H_{m,a}(0) \simeq 10$ кЭ вдоль легкой оси позволяет качественно описать экспериментальные кривые $\chi_m^{-1}(T)$ (кривая 2 на нижней вставке к рис. 3), тогда как вдоль трудной оси для этого требуется более сильное молекулярное поле $H_{m,c}(0) \simeq 30$ кЭ. Величина расщепления нижнего дублета определяется обменной константой λ_{fd} и магнитным моментом АФ-подрешетки Со-подсистемы при низкой температуре и не дает информации о характере развития параметра порядка в Со-подсистеме по температуре.

Возникновение дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме $\text{Er}114$, так же как для родственного Y-соединения, не сопровождается заметной аномалией на кривой магнитной восприимчивости при температуре T_{N_1} . Слабовыраженную аномалию в

виде ступеньки можно обнаружить только на производной $d\chi_M^{-1}/dT$ (верхняя вставка на рис. 1). Характер этой аномалии, ее величина и знак определяются многими параметрами для Er-подсистемы, которые для исследуемого соединения на данный момент не известны. Монотонный ход определяется температурной производной восприимчивости $d\chi_M^{-1}/dT$, скачок при T_{N_1} — изменением $d\chi_M^{-1}/dT$ в молекулярном поле $H_{m,a}(0)$ (или $H_{m,c}(0)$) в области T_{N_1} , которое задается обменным взаимодействием R–Co и моментом Со-подсистемы. Кроме того, в этой области температур магнитная анизотропия Er-подсистемы невелика, т. е. намагниченность и восприимчивость вдоль легкой и трудной осей сравнимы, и нужно проводить усреднение по всем ориентациям кристаллитов. Из-за отсутствия информации о параметрах взаимодействия, мы ограничились модельными расчетами аномалии на зависимости $d\chi_M^{-1}/dT$ в области T_{N_1} для свободного иона Er^{3+} (без учета эффектов CF) в молекулярном поле $H_{m,a}(0)$, создаваемом упорядоченной Со-подсистемой. Видно, что резкое возникновение (увеличение) поля $H_{m,a}(0)$ от Со-подсистемы при фазовом переходе второго рода при $T = T_{N_1}$ сопровождается скачком производной обратной поперечной восприимчивости $d\chi_{\perp}^{-1}/dT$, составляющим $(1-2) \cdot 10^{-2}$ от ее абсолютной величины (штриховая кривая на верхней вставке рис. 1).

Для соединения $\text{Er}114$ скачок на кривой $d\chi_M^{-1}/dT$ сравним по величине (на рис. 1 для рассчитанной и экспериментальной кривых используются разные оси), но имеет другой знак и значительно размыт по температуре. Для одноосных кристаллов при учете эффектов CF температурные производные на кривых $\chi_M^{-1}(T)$ вдоль легкой и трудной осей часто имеют разные знаки и сравнимую величину (относительно небольшую), и при усреднении можно получить в принципе как положительный, так и отрицательный температурный ход и скачок на кривой $d\chi_M^{-1}/dT$. Этот скачок может иметь положительный знак, например, для кривых $M(H)$ с точками перегиба за счет эффектов взаимодействия (смешивания) уровней.

4.2. Теплоемкость $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$

Дополнительную информацию о фазовых переходах в $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ можно получить из измерений теплоемкости. Для разделения вкладов в аномалию теплоемкости от Со- и РЗ-подсистем были проведены измерения на стехиометрических Er- и Y-кобальтатах, полученных по одинаковой технологии (рис. 5, кривые 1, 2). При этом, в отличие от

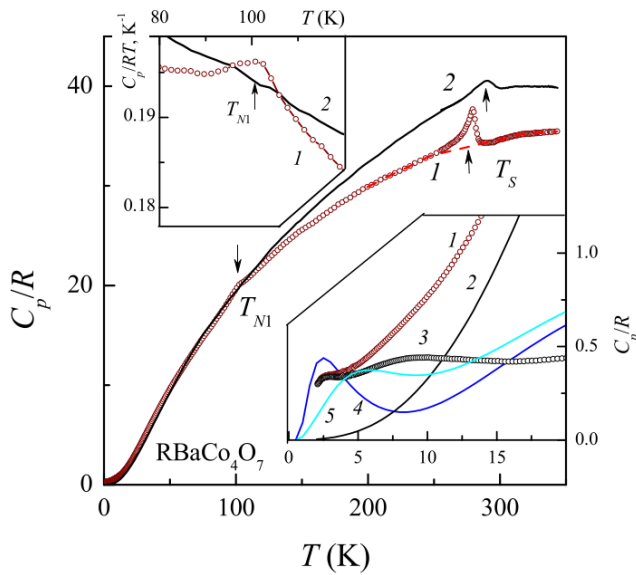


Рис. 5. Теплоемкости образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ (кривая 1) и YBaCo_4O_7 (кривая 2) в нулевом поле в широкой области температур в области магнитного перехода в Со-подсистеме (верхняя вставка) и различные вклады в теплоемкость в области низких температур (нижняя вставка): разность теплоемкостей Er114 и Y114 (кривая 3), рассчитанные аномалии Шоттки в Er-подсистеме с учетом кристаллического поля и однородного ($H_{m,a}(0) = 10$ кЭ, кривая 4) и неоднородного ($10 \leq H_{m,a}(0) \leq 20$ кЭ, кривая 5) молекулярных полей от Со-подсистемы

восприимчивости, вклады в теплоемкость от Er- и Со-подсистем, вообще говоря, могут быть сравнимы. Стехиометрический образец Er114 обнаруживает выраженную λ -аномалию при структурном переходе при температуре $T_S = 279.4$ К, которая хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными, а также с нашими результатами измерения структурных и упругих свойств на этом образце. Для кобальтита Y114 температура T_S структурного перехода немного выше, а соответствующая аномалия более размыта. Величина аномалии теплоемкости при T_S для РЗ-кобальтитов нерегулярно меняется по ряду РЗ, достигая наибольшего значения для иона Yb^{3+} [25], и может в принципе зависеть от отклонения кислорода от стехиометрии.

Магнитный переход в Со-подсистеме при T_{N1} сопровождается слабовыраженной размытой аномалией $\Delta C(T_{N1})/R \approx 1$ (R — газовая постоянная) на кривой теплоемкости Er114 и практически не наблюдается на кривой теплоемкости Y114 (верхняя вставка на рис. 5). Так как магнитный порядок в фрустрированной Со-подсистеме развивается постепенно ниже температуры T_S , скачок теплоемкости

при T_{N1} заметно меньше ожидаемого для обычного трехмерного перехода второго рода в магнетике со спином $S = 3/2$:

$$\frac{\Delta C}{R} = 4 \frac{5(2S+1)^2 - 1}{2(2S+1)^2 + 1} \approx 8.82.$$

Различие аномалий теплоемкости при T_{N1} в Er- и Y-кобальтитах может быть связано как с разным поведением Со-подсистемы в них, так и с дополнительным вкладом Er-подсистемы. Вклад в аномалию теплоемкости при T_{N1} от Er-подсистемы определяется электронной структурой РЗ-иона, задаваемой кристаллическим и молекулярным полями. При этом обменное взаимодействие R-Co при упорядочении Со-подсистемы приводит к появлению на ионах Er молекулярного поля и, соответственно, к дополнительному расщеплению крамерсовских дублетов иона Er^{3+} .

В области температур ниже 20 К теплоемкость Er114 заметно превышает теплоемкость Y114 (нижняя вставка на рис. 5, кривые 1, 2), что свидетельствует о дополнительном магнитном вкладе от Er-подсистемы (кривая 3). Выделение решеточного вклада C_{lat} в Y114 представляет определенную сложность. Наш анализ показывает, что кривая $C_p(T)$ в области низких температур не описывается зависимостью T^3 , т. е. имеется заметный магнитный вклад от Со-подсистемы. Предполагая вклады от Со-подсистемы в двух кобальтитах сравнимыми по величине, можно оценить изменение C_{lat} . Так как параметры кристаллической структуры двух кобальтитов очень близки, силовые постоянные и объем ячейки для них меняются незначительно. Изменение решеточного вклада $C_{lat} \propto (T/T_D)^3$, обусловленное изменением дебаевской температуры T_D за счет изменения молекулярного веса M_{R114} соединений, можно оценить по соотношению

$$T_{D,Er} = T_{D,Y} \sqrt{M_{Y114}/M_{Er114}}.$$

Это дает уменьшение T_D для Er-кобальтита на 4–5 % по сравнению с Y114, а изменение решеточного вклада при $T \approx 30$ К составляет $\Delta C_{lat}/R \approx 0.5$.

В области 30–60 К можно ожидать аномалии Шоттки, связанные с увеличением заселенности первого и второго возбужденных дублетов иона Er, расположенных при 60 и 100 К. Для используемых параметров CF аномалии Шоттки от них сливаются в широкий максимум $C_{max}/R \sim 1.0$ при $T \approx 45$ К (не показан на нижней вставке к рис. 5). Расщепление основного дублета молекулярным полем $H_{m,a}(0) = 10$ кЭ от упорядоченной Со-подсистемы

должно приводить к дополнительной аномалии в области ниже 5 К (кривая 4 на рис. 5). При детальном рассмотрении температурного хода теплоемкости в области температур ниже 10 К обнаруживается немонотонное поведение. На экспериментально полученной зависимости C_p/R (кривая 1) наблюдается единственная аномалия в виде широкого максимума при 2.8 К. При этом на разностной кривой 3 проявляются два широких пологих максимума с центрами вблизи 2.8 К и 8 К. На данном этапе сложно однозначно разделить вклад физических аномалий и возможных погрешностей, связанных с процедурой вычитания фона. Возможно, для реального CF общий максимум от первого и второго возбужденных дублетов в спектре смещен вниз в область 15–20 К и сливается с низкотемпературным максимумом. Интересна также ситуация, когда неоднородность молекулярного поля $H_{m,a}(0)$ величиной 15 ± 5 кЭ за счет нарушения дальнего порядка в Со-подсистеме приводит к расширению низкотемпературного максимума в область более высоких температур. При этом отдельные аномалии от различных ионов Er^{3+} не разрешаются и приводят к общему превышению теплоемкости над решеточным вкладом (кривая 5 на рис. 5).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании кобальтита Er114 показано, что магнитные свойства и теплоемкость подтверждают наличие кристаллического поля, а также молекулярного поля от упорядоченной Со-подсистемы на ионах Er^{3+} . Характер зависимости $M(H)$ предполагает, что в спектре иона Er^{3+} внизу имеются два близко расположенных анизотропных дублета, разделенных заметной щелью. Выход экспериментальной магнитной восприимчивости ниже 10 К на постоянное значение свидетельствует о расщеплении нижнего дублета иона Er^{3+} молекулярным полем от упорядоченной Со-подсистемы. Предполагая поведение Со-подсистемы в Y- и Er-кобальтитах достаточно близким и учитывая доминирующий вклад Er-подсистемы, мы провели модельные расчеты магнитных свойств и теплоемкости кобальтита Er114 при низких температурах.

Отметим, что экспериментально обнаружить молекулярное поле $H_m \simeq 10$ кЭ на РЗ-ионах при изучении термодинамических свойств при наличии значительных эффектов CF не всегда просто. За счет молекулярного поля дублетные уровни в CF испыты-

вают небольшое расщепление, которое можно надежно регистрировать различными резонансными и оптическими методами. При этом изменения электронной структуры РЗ-иона в термодинамических свойствах проявляются слабее, кроме случая крамеровских ионов типа Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , для которых в кристаллическом поле даже низкой симметрии сохраняется крамерово вырождение уровней энергии. При низких температурах, когда термодинамические свойства определяются только нижним уровнем, поведение системы с крамеровым дублетным основным уровнем и двумя синглетами существенно другое. Численный расчет показывает также, что резкое возрастание молекулярного поля $H_m(T)$ при T_{N1} (даже во фрустрированной подсистеме) приводит к наблюдаемой аномалии не на кривой магнитной восприимчивости, а на кривой ее производной $d\chi_M^{-1}/dT$ (см. рис. 1).

Обнаружено, что в области температур ниже 20 К экспериментальная теплоемкость Er114 заметно превышает решеточный вклад, что свидетельствует о дополнительном магнитном вкладе от Er-подсистемы. В области 20–40 К можно ожидать на кривой $C_p(T)$ аномалии Шоттки, связанные с увеличением заселенности нижних дублетов иона Er^{3+} в кристаллическом поле. Молекулярное поле на ионах Er^{3+} за счет обменного взаимодействия R–Со приводит к изменению магнитного вклада в теплоемкость, так как расщепление этих дублетов молекулярным полем от упорядоченной Со-подсистемы должно приводить к дополнительному уширению этих аномалий Шоттки. Возможно, для реального CF в спектре иона Er^{3+} в области 10–40 К аномалии от нескольких близко расположенных дублетов не разрешаются и приводят к общему превышению магнитной части теплоемкости над решеточным вкладом.

Похожая картина наблюдается, например, в Tb-ферроборате [50] и в РЗ-ферритах-гранатах [51] за исключением того, что переход в фрустрированной Со-подсистеме размыт и выше перехода находится широкая область с ближним магнитным порядком. Кроме того, в РЗ-ферритах-гранатах упорядоченные Fe-подрешетки не скомпенсированы и создают эффективное подмагничивающее поле на РЗ-ионах. В РЗ-кобальтитах ферромагнитный момент не наблюдается, т. е. момент от РЗ-подсистемы скомпенсирован за счет наведенного антиферромагнитного порядка в РЗ-подрешетке. Такая упрощенная картина в целом описывает поведение магнит-

ных и тепловых свойств Eг-кобальтита. Таким образом, крамерсовский РЗ-ион может служить индикатором молекулярного поля от Co-подсистемы и в принципе отслеживать развитие магнитного порядка во фрустрированной подсистеме.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания МГУ и за счет Российского научного фонда (грант № 25-12-00028).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schiffer and A. P. Ramirez, *Comm. Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996).
2. M. J. Harris and M. P. Zinkin, *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 417 (1996).
3. J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B* **48**, 9539 (1993).
4. P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier et al., *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997).
5. A. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994).
6. L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
7. L. Savary and L. Balents, *Rep. Prog. Phys.* **80**, 016502 (2016).
8. Y. Zhou, K. Kanoda, and T. K. Ng, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 025003 (2017).
9. J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167207 (2002).
10. I. Rousochatzakis, R. Moessner, and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **88**, 195109 (2013).
11. T. Lugan, L. D. C. Jaubert, and A. Ralko, *Phys. Rev. Res.* **1**, 033147 (2019).
12. R. Ballou, B. Canals, M. Elhajal et al., *Phys. Status Solidi B* **236**, 240 (2003).
13. S. Feng and N. Trivedi, arXiv: 2601.14496 [cond-mat.str-el] 20 Jan 2026.
14. I. Syozi, *Prog. Theor. Phys.* **6**, 306 (1951).
15. K. Kano and S. Naya, *Prog. Theor. Phys.* **10**, 158 (1953).
16. S. Depenbrock, I. P. McCulloch, and U. Schollwock, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067201 (2012).
17. H. J. Liao, Z. Y. Xie, J. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **118**, 137202 (2017).
18. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
19. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev, and V. V. Kharton, *J. Solid State Chem.* **182**, 640 (2009).
20. L. P. Kozeeva, N. V. Kameneva, M. Yu. Smolencev et al., *J. Struct. Chem.* **49**, 1071 (2008) [Л. П. Козеева, Н. В. Каменева, М. Ю. Смоленцев и др., *Журн. структ. химии* **49**, 1108 (2008)].
21. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Solid State Chem.* **179**, 1136 (2006).
22. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
23. D. D. Khalyavin, P. Manuel, J. F. Mitchell, and L. C. Chapon, *Phys. Rev. B* **82**, 094401 (2010).
24. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
25. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1249 (2010).
26. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys. Conf. Ser.* **145**, 012076 (2009).
27. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **74**, 172401 (2006).
28. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
29. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
30. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
31. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
32. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
33. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
34. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
35. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, and M. S. Stolyarenko, *JETP Lett.* **112**, 180 (2020) [З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 189 (2020)].
36. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, and M. S. Stolyarenko, *JETP* **133**, 591 (2021) [З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **160**, 689 (2021)].

37. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, M. S. Stolyarenko et al., JETP **135**, 742 (2022) [З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко и др., ЖЭТФ **162**, 767 (2022)].
38. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, L. P. Kozeeva et al., JETP **126**, 650 (2018) [З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., ЖЭТФ **153**, 782 (2018)].
39. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, 98 (2006).
40. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., Phys. Rev. B **88**, 174403 (2013).
41. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
42. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. S. Andreenko et al., JETP **113**, 245 (2011) [З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреевко и др., ЖЭТФ **140**, 282 (2011)].
43. L. P. Kozeeva, M. Yu. Kameneva, A. N. Lavrov et al., Inorg. Mater. **49**, 668 (2013) [Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., Неорганические материалы **49**, 668 (2013)].
44. A. V. Alekseev, M. Yu. Kameneva, L. P. Kozeeva et al., Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics **77**, 173 (2013) [А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., Изв. РАН, сер. физ. **77**, 173 (2013)].
45. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., J. Mater. Chem. **12**, 1761 (2002).
46. K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A **65**, 209 (1952).
47. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, Phys. Rev. B **37**, 5401 (1988).
48. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley and Sons, New York (1969).
49. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko et al., Solid State Phenom. **233–234**, 145 (2015).
50. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
51. R. Pauthenet, Ann. de Phys. **3**, 428 (1958); Compt. Rend. **243**, 1737 (1956).

Effect of a Frustrated Co Subsystem on the Magnetic Behavior of the Er Subsystem in Layered Cobaltite $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ *Z. A. Kazei**, *M. M. Markina*, *V. V. Snegirev*, *M. S. Stolyarenko*, *D. D. Gusev*Lomonosov Moscow State University
119992, Moscow, Russia

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

Received February 17, 2026

Revised March 23, 2026

Accepted March 24, 2026

Abstract

Experimental studies and theoretical modeling of the magnetic properties and specific heat of stoichiometric cobaltite $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ have been performed. A comparison of the magnetic susceptibility $\lambda(T)$ and specific heat $C_p(T)$ of Er- and Y-stoichiometric cobaltites, known as “114”, in the temperature range of the structural, T_S , and magnetic, T_{N_1} , transitions reveals similar behavior of the Co subsystem in these compounds. Weakly pronounced anomalies on $\lambda(T)$ and $C_p(T)$ curves in the vicinity of the magnetic transition temperature T_{N_1} confirm that the formation of magnetic order in the frustrated Co subsystem develops over a wide temperature range above T_{N_1} . The behavior of the Er subsystem, which contributes predominantly to the magnetic properties below 100 K, differs from the behavior of the free Er^{3+} ion and indicates the presence of crystal and molecular fields on Er^{3+} ions. A qualitative description of the magnetic properties and specific heat of $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ at low temperatures was obtained, taking into account the hexagonal crystal field and the molecular field from the ordered frustrated Co subsystem on Er^{3+} ions.

Keywords: layered cobaltites 114, frustrated magnetic system, structural and magnetic transitions, short-range magnetic order, crystal field effects, magnetic properties, specific heat

Funding. The work was carried out within the framework of the State assignment of the Moscow State University and supported by the Russian Science Foundation (project No. 25-12-00028).

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. The contributions of the authors are equal.