

На правах рукописи



Туркин Денис Игоревич

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИТНО  
ФРУСТРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  $ABaM_4O_7$  ( $A=Y, Ca$ ;  $M=Co, Fe, Zn$ )**

02.00.21 – Химия твердого тела

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный Руководитель: **Базуев Геннадий Васильевич**  
доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты **Титова Светлана Геннадьевна**  
доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук,  
главный научный сотрудник лаборатории статистики и  
кинетики процессов.

**Дунюшкина Лилия Адиевна**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения Российской  
академии наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории электрохимического материаловедения.

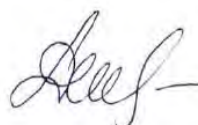
Ведущая организация Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
Уральский федеральный университет им. первого  
Президента России Б.Н. Ельцина.

Защита состоится 18 декабря 2019г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Кандидат химических наук

 Дьячкова  
Татьяна Витальевна

## Общая характеристика работы

### Актуальность и степень разработанности темы

Работа посвящена актуальной фундаментальной проблеме науки конденсированного состояния вещества – изучению свойств оксидных систем с сильными электронными корреляциями. В качестве объектов исследования используются соединения со структурой сведенборгита ( $\text{NaSbBe}_4\text{O}_7$ ) и общей формулой  $A\text{BaM}_4\text{O}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Ca}$ ;  $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al}$ ). Данный класс соединений характеризуется своеобразной симметрией магнитной подрешетки, включающей геометрически фрустрированный kagome-мотив, антиферромагнитное обменное взаимодействие и тетраэдрическую анионную координацию всех позиций магнитной подсистемы. Перечисленные особенности позволяют рассматривать данные системы как удобные модельные объекты для изучения свойств сильно коррелированных электронных систем.

Помимо уникальной кристаллической структуры в данном семействе материалов наблюдаются важные для практического применения свойства. Соединение  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  демонстрирует гигантский магнитоэлектрический эффект II-типа при температурах ниже 65 К. Подобные эффекты заключаются в наведении спонтанной поляризации магнитным полем и намагниченности - электрическим. Оксиды с такими свойствами, как ожидается, позволят создавать новые устройства, в т.ч. датчики тока и магнитных полей, новые виды энергонезависимой памяти, логические элементы устройств спинтроники. Кроме того, подобные соединения представляют интерес с точки зрения фундаментальной науки, поскольку природа образования магнитоэлектрического эффекта не до конца известна. Изоструктурный феррит  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$  демонстрирует образование дальнего магнитного порядка при температурах близких к комнатным (270 К для  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ ). Это позволяет рассматривать данную структуру как перспективную с точки зрения поиска новых магнитоэлектриков. Высокая композиционная гибкость позволяет регулировать свойства материала за счет вариации спиновых, зарядовых и решетчатых степеней свободы ионов

магнитной подрешетки. В этой связи разработка методов синтеза, изучение особенностей их кристаллической структуры и магнитных свойств относится к актуальным задачам химии твердого тела. О повышенном внимании исследователей к изучению кристаллической структуры и её корреляции с магнитными и магнитоэлектрическими свойствами этих соединений свидетельствует рост в последнее время количества публикаций, посвященных соединениям на основе  $ABaM_4O_7$  ( $A = Y, Ca, PЗЭ, M=Co, Fe$  и др.). Особое внимание уделено кобальтитам состава  $ABaCo_4O_7$  ( $A = Y, PЗЭ$ ), при этом кобальтиты  $CaBaCo_4O_7$  изучены недостаточно полно, практически не изучено влияние замещений на кристаллическую структуру и магнитные свойства кобальтита  $CaBaCo_4O_7$ . В частности, особый интерес представляет исследование взаимных твердых растворов  $CaBaCo_4O_7$  и  $CaBaFe_4O_7$ . Поэтому тема настоящей диссертации, посвященной исследованию корреляций между химическим составом магнитной подрешетки, зарядовыми и спиновыми состояниями ионов  $d$ -элементов, кристаллической структурой и магнитными свойствами твердых растворов на основе кобальтита  $CaBaCo_4O_7$ , является актуальной.

Необходимость и актуальность работы подтверждается включением отдельных ее разделов в проекты президиума УрО РАН (12-Р-3-1015, 12М-23-2032) и РФФИ (16-02-00577).

### **Цели и задачи работы**

Работа направлена на исследование влияния различного рода замещений на кристаллическую структуру и магнитные свойства фрустрированных оксидов со структурой сведенборгита на основе  $CaBaCo_4O_7$ . Цель работы – выявление взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и магнитным поведением оксидов с общей формулой  $ABaM_4O_7$  ( $A=Ca, Y, M=Co, Fe$ ). В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы (ТР) состава  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 < x < 4$ ),  $CaBaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Al, Zn, Fe, 0 < x < 3$ ),  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Fe, Zn, 0 < x < 1$ ). Поставленная выше цель предполагает решение ряда задач, в т.ч.:

1. Синтезировать однофазные образцы  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 < x < 4$ ),  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Al, Zn, Fe, } 0 < x < 3$ ),  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe, Zn, } 0 < x < 1$ ) в стехиометрическом по кислороду состоянии.
2. Подтвердить соответствие химического состава полученных соединений заданному.
3. Исследовать кристаллическую структуру образцов в зависимости от концентрации замещающих элементов методами рентгеновской и нейтронной дифракции.
4. Установить зарядовые состояния и оценить локальную электронную структуру ионов кобальта и железа в соединениях серий  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ , установить зависимость этих параметров от концентрации замещающих элементов.
5. Исследовать температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости соединений в зависимости от концентрации замещающих элементов.

### ***Научная новизна***

1. Впервые разработаны методы синтеза стехиометрических по кислороду взаимных ТР на основе кобальтита  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  и феррита  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$  состава  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x=0.05, 0.20, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00$ ) а также стехиометрических по кислороду ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe, Zn, } 0 < x < 1$ ) со структурой сведенборгита.
2. Подробно изучена кристаллическая структура ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 < x < 4$ ). Установлена тенденция к расширению решетки при увеличении концентрации железа в области  $0 < x < 4$ . Показано повышение класса симметрии структуры при замещении ионов кобальта железом: соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.:  $Pbn2_1$ ) в области концентраций замещающего элемента  $0.00 \leq x \leq 0.75$  и в гексагональной сингонии (пр. гр.:  $P6_3mc$ ) в области концентрации  $1 \leq x \leq 4$ . С помощью методов рентгеновской и нейтронной

дифракции установлено распределение катионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и железа  $\text{Fe}^{3+}$  между позициями тетраэдрических слоев.

3. Изучены особенности кристаллической структуры ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}$ ;  $0 < x < 1$ ). Показано, что кристаллическая структура данных соединений описывается гексагональной сингонией (пр. гр.:  $R\bar{6}_3mc$ ). На основании данных рентгеновской дифракции проведен анализ распределения ионов замещающего элемента между позициями подрешетки переходного металла. Показано снижение степени искаженности кристаллографического kagome-слоя при увеличении концентрации замещающего элемента.

4. Установлено что результаты исследований кристаллической структуры, полученные методами рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии, хорошо согласуются между собой. Показано, что катионы кобальта и железа в исследованных соединениях находятся исключительно в тетраэдрической кислородной координации.

5. Изучены магнитные свойства ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Обнаружено подавление ферримагнитного основного состояния кобальтита  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  ( $T_C=68$  К) при замещении катионов кобальта железом и появление перехода в антиферромагнитное состояние ( $T_N=55$  К) при концентрации замещающего элемента  $x=0.05$ . Показано, что при дальнейшем увеличении концентрации железа наблюдается усиление обменных антиферромагнитных взаимодействий и повышение температуры Нееля до 88 К при  $x=0.2$  и 159 К при  $x=2$ .

6. Изучены магнитные свойства ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $M=\text{Fe}, \text{Zn}$ ). Показано что данные соединения относятся к классу сильно фрустрированных магнетиков со спинстекольным состоянием ниже 51 К в диапазоне концентраций замещающего кобальт элемента  $0 \leq x \leq 1$ .

7. Показано что в рамках приближения Кюри-Вейсса результаты исследования зарядовых и спиновых состояний катионов переходного металла  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 < x < 1$ ) недостаточно точно описывают магнитные свойства материала. Обнаружено что экспериментально полученные величины эффективного парамагнитного момента превышают теоретические,

рассчитанные на основании только спинового вклада на 30 – 50 %. Наблюдаемые расхождения объяснены высоко фрустрированным магнетизмом, характерным для данной системы.

8. Изучено влияние замещений кобальтовой подрешетки катионами с внешней электронной конфигурацией инертного газа  $d^0$  на магнитные свойства соединений с общей формулой  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Al, Zn}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ). Обнаружена тенденция к снижению магнитной фрустрации при увеличении концентрации замещающих элементов и разрушение ферромагнитного состояния.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Оптимальные условия синтеза стехиометричных по кислороду соединений  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M = \text{Fe, Zn}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ).

2. Сведения о кристаллической структуре соединений  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): изменение класса симметрии структуры и параметров элементарной ячейки в зависимости от концентрации замещающего элемента. Данные о распределении ионов замещающего элемента по позициям магнитной подрешетки, степень искаженности как полиэдров металл-кислород, так и геометрически фрустрированной структуры.

3. Результаты исследований температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности соединений  $\text{CaBaM}_4\text{O}_7$  ( $M=\text{Co, Fe, Al, Zn}$ ),  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M = \text{Fe, Zn}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ).

### ***Личный вклад автора***

Результаты, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### ***Значимость результатов***

Полученные данные о взаимосвязи химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств носят фундаментальный характер. Полученные в

работе результаты являются теоретической основой для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований данных соединений.

Результаты исследования фазовой стабильности и кислородной нестехиометрии необходимы для подбора оптимальных составов и условий получения соединений со структурой сведенборгита и общей формулой  $ABaM_4O_7$  ( $A=Ca, Y; M=Co, Fe$ ).

Результаты исследования взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами данных соединений могут быть использованы для дальнейшего поиска в оксидной системе «114» новых материалов с ценными физическими свойствами.

### ***Достоверность результатов и апробация работы***

Достоверность результатов обеспечивается применением апробированных методов экспериментальных исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратурой, апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в отечественных и зарубежных журналах. Апробация основных результатов диссертационной работы происходила на конференциях: XVI Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-16)», Ростов-на-Дону, 2013; XVIII Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18)», Ростов-на-Дону, 2015; XX Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 2015; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», Екатеринбург, 2016; Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», г.Улан-Удэ, 2017; XX Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-20)», Ростов-на-Дону, 2017, XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017; III Междисциплинарный



молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», Москва, 2017.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы.

**В первой главе** приведены результаты анализа научной литературы, близкой к тематике исследования: приведены сведения об оксидах переходных металлов, в частности, кобальтитах, фрустрированном магнетизме, его корреляции с магнитоэлектрическими свойствами, а также сведения о кристаллической структуре и магнитных свойствах соединений семейства  $ABaM_4O_7$  ( $A=Ca, Y, PЗЭ, M=Co, Fe$  и др.). В завершении главы конкретизированы задачи данного исследования.

**Во второй главе** описаны методы получения и исследования образцов.

Синтез образцов осуществлялся с применением как твердофазного метода, так и золь-гель процесса. Заключительная термообработка образцов проводилась при температурах 950-1000°C на воздухе или в токе аргона, в зависимости от состава и метода получения. В случае синтеза на воздухе, после термообработки производилось быстрое охлаждение образцов до комнатной температуры.

Рентгеновская дифракция на порошках проводилась для оценки полноты протекания реакций синтеза, а также для изучения кристаллической структуры полученных образцов. Исследования проводились на дифрактометрах XRD-7000 (Shimadzu) и STADI-P (STOE). Анализ кристаллической структуры проводился на основании данных рентгеновской дифракции высокого разрешения, проведенной в диапазоне углов  $10 < 2\theta < 120^\circ$ . Для изучения кристаллической структуры, полученные спектры обрабатывались методами Ле-Бойла и Ритвельда с помощью пакета «FullProf2016».

Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ проводились для оценки микроструктуры и химического состава полученных образцов с помощью

сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром.

Нейтронные исследования проведены на нейтронном дифрактометре Д7а, расположенном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г.Заречный) в угловом интервале 10-120° с шагом 0.05° (длина волны 1.532 Å, угловое расширение  $\Delta d/d=0.3\%$ ). Обработка полученных спектров нейтронной дифракции проводилась с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда в пакете «FullProf2016».

Термогравиметрический анализ проводился для исследования фазовой стабильности и кислородной нестехиометрии образцов с помощью дериватографов Derivatograph Q-1000 и Setsys Evolution (SETARAM).

Рентгеновские абсорбционные спектры образцов были получены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в режиме полного электронного выхода. Данные исследования проводились для определения валентных состояний ионов переходных металлов.

Температурные и полевые зависимости намагниченности были получены с помощью вибрационных магнетометров VSM-5 (Cryogenic LTD) и MPMS-XL-5 (Quantum Design).

**В третьей главе** описаны результаты исследования процессов фазообразования ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) и исследования фазовой стабильности данных ТР в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 2$ . По результатам рентгенофазового анализа реакционных смесей, закаленных на комнатную температуру, установлено что в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 2$  (синтез с помощью золь-гель процесса, термообработка на воздухе) фазы со структурой сведенборгита образуются в результате термообработки на воздухе при температуре 950°C в течение 10 часов с последующим быстрым охлаждением. Для получения фаз со структурой сведенборгита в интервале концентраций  $2 \leq x \leq 4$  (синтез твердофазным методом в инертной атмосфере) достаточно термообработки в инертной атмосфере (аргон высокой частоты) при температуре 1000°C в течение 10 часов (охлаждение проводилось вместе с печью).

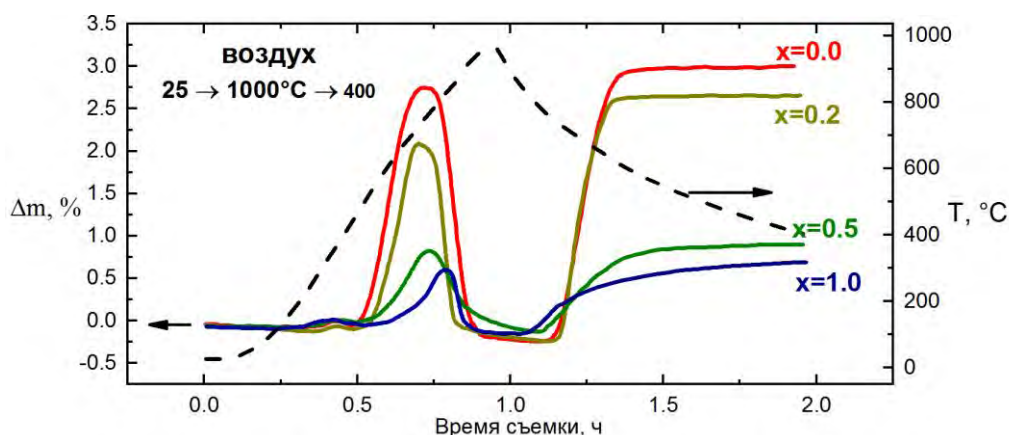


Рисунок 1 – Термограммы ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ , полученные в условиях нагрева от 25 до  $1000^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения на воздухе, пунктирной линией показан температурный профиль эксперимента

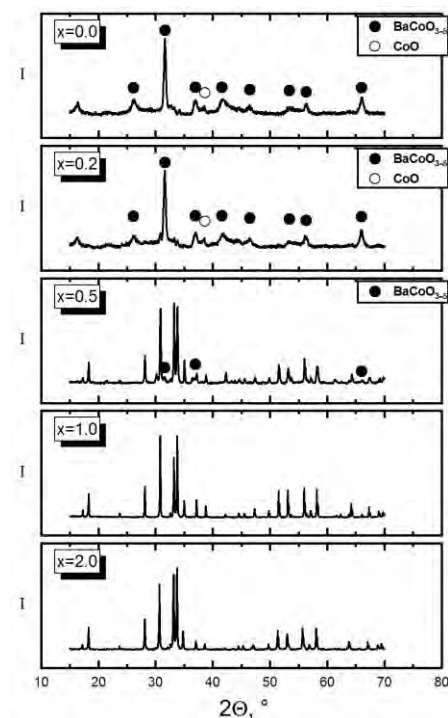


Рисунок 2 – рентгенограммы ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) после термогравиметрических измерений (нагрев до  $1000^\circ\text{C}$  и медленное охлаждение до  $25^\circ\text{C}$  на воздухе)

Для отработки методики получения стехиометричных по кислороду соединений, в данной работе были проведены исследования фазовой стабильности полученных образцов, а также способности к поглощению сверхстехиометричного кислорода. С помощью термогравиметрии было установлено, что при нагревании на воздухе до температур синтеза ( $1000^\circ\text{C}$ ), образцы  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) претерпевают два эпизода увеличения массы (рисунок 1), при этом в каждом случае наблюдалось восстановление массы до первоначальных значений. В процессе медленного охлаждения образцов от  $1000^\circ\text{C}$ , при определенных температурах на термограммах (от  $750^\circ\text{C}$  для  $x=0$  до  $875^\circ\text{C}$  для  $x=2$ ), вновь

начинался процесс увеличения массы, при этом восстановления массы до исходных значений не наблюдалось. Рентгенограммы образцов, охлажденных после данного термогравиметрического эксперимента, приведены на рисунке 2. Максимумы на полученных термограммах отражают способность соединений со

структурой сведенборгита формировать сверхстехиометричные по кислороду состояния – подобные эффекты достаточно подробно изучены для оксидов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  ( $R=\text{Y}$ , РЗЭ) [1]. Результаты исследований, проведенных в данной работе, указывают на то, что увеличение концентрации железа в оксиде  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  приводит к подавлению фазового разложения, которое происходит вследствие медленного охлаждения образцов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  на воздухе, например при  $x \geq 1$ , для изученных образцов не наблюдается каких либо признаков фазового разложения.

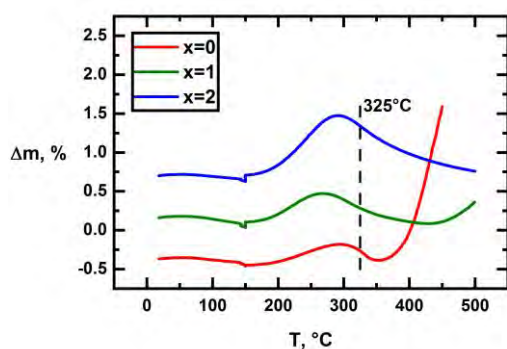


Рисунок 3 – термограммы ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) в атмосфере кислорода

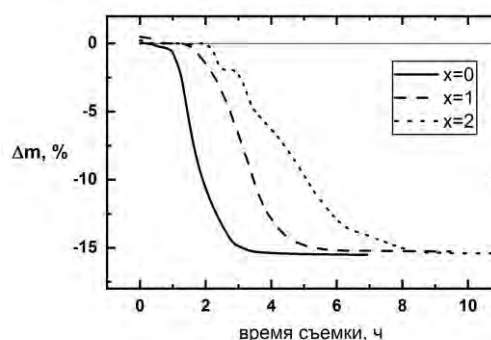


Рисунок 4 – термограммы ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) в атмосфере восстановления

Для получения соединений  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) с максимально низким значением индекса « $\delta$ » была произведена постсинтетическая термообработка полученных образцов в проточной атмосфере аргона. Термообработку производили при температуре  $325^\circ\text{C}$ , поскольку при данной температуре на термограммах для образцов  $0 \leq x \leq 2$  наблюдалось восстановление массы до исходных значений после низкотемпературного процесса поглощения кислорода (рисунок 3). Абсолютное значение кислородного индекса определялось методом термогравиметрического восстановления в аргон-водородной атмосфере (10%  $\text{H}_2$ ). Термограммы восстановления образцов с  $x=0$ ,  $x=1$  и  $x=2$  приведены на рисунке 4. Кислородные индексы полученных соединений составили 7.06, 6.97 и 7.08 для образцов с  $x=0$ ; 1 и 2, соответственно. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$

( $M=Fe, Zn; 0 \leq x \leq 1$ ) были исследованы на образцах, подверженных описанной процедуре постсинтетической термообработки.

В четвертой главе приведены и проанализированы результаты исследования кристаллической структуры ТР  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ),  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Zn_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Также приведены результаты исследования зарядовых состояний ионов кобальта и железа в образцах с гетеровалентным замещением ионов кальциевой подрешетки на иттрий с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Анализ кристаллической структуры ТР  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ), проведенный на основании данных рентгеновской и нейтронной дифракции показал, по мере замещения ионов кобальтовой подрешетки железом имеет место повышение класса симметрии структуры от орторомбической (пр. гр.  $Pbn2_1$ ,  $0.00 \leq x \leq 0.75$ ) до гексагональной (пр. гр.  $P6_3mc$ ,  $x \geq 1$ ). Замещение ионов кобальта железом также приводит к расширению элементарной ячейки (рисунок 5), что объясняется большим ионным радиусом железа в сравнении с кобальтом:  $r_{Co} = 0.61 - 0.745 \text{ \AA}$ ,  $r_{Fe} = 0.645 - 0.78 \text{ \AA}$  (КЧ=IV) [2].

Анализ средних длин связей металл – кислород в интервале гексагональной сингонии ( $1 \leq x \leq 4$ , рисунок 6) показал, что длины связей  $M2-O$  (каготе слой) превышают соответствующие величины для связей  $M1-O$  (тригональный слой) на  $0.09 - 0.16 \text{ \AA}$ . Такое различие в величинах длин связей указывает на размещение в позициях  $M1$  меньших по размеру трехвалентных ионов ( $Co^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ ), тогда как позиции  $M2$  заполнены преимущественно двухвалентными ионами. При увеличении концентрации железа наблюдается постепенное увеличение длин  $M-O$  связей: сначала для тетраэдров  $M1O_4$ , затем для тетраэдров  $M2O_4$ . Для  $M1-O$

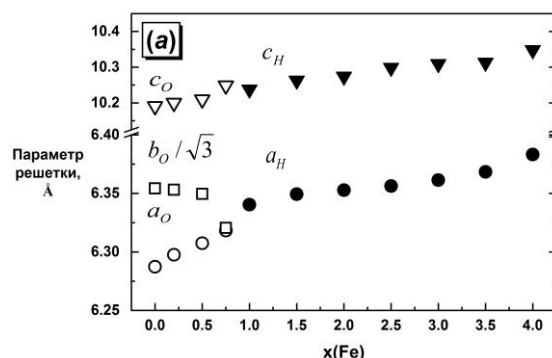


Рисунок 5 — зависимость структурных параметров от концентрации железа для ТР  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ), индексы  $O$  и  $H$  отражают принадлежность параметров к орторомбической ( $O$ ), либо гексагональной ( $H$ ) сингонии

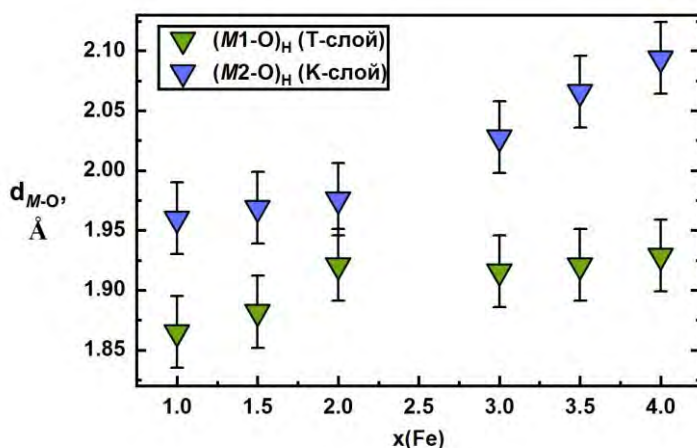
связей наблюдается значительное растяжение в интервале  $1 < x < 2$ , тогда как в интервале  $2 < x < 4$  длина данных связей практически не меняется.

Принимая во внимание большой ионный радиус  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.49 \text{ \AA}$ ) в сравнении с  $\text{Co}^{3+}$  ( $\approx 0.44 \text{ \AA}$ ) [2], наблюдаемые тенденции в изменении длин  $M\text{-O}$  связей можно объяснить

предпочтительным размещением ионов железа в  $M1$  позиции магнитной подрешетки. При  $x \geq 2$  длины связей  $M1\text{-O}$  достигают максимальных значений, что

можно связать с насыщением позиций  $M1$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Дальнейшее расширение больших тетраэдров  $M2\text{O}_4$  указывает на постепенное заполнение позиций  $M2$  ионами железа  $\text{Fe}^{2+}$ .

При замещении половины ионов кальциевой подрешетки иттрием наблюдается повышение класса симметрии кристаллической структуры: рентгенограммы ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}; 0 \leq x \leq 1$ ) были однозначно проиндексированы в рамках гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3mc$ ) во всем исследованном диапазоне концентраций. Кристаллохимические параметры исследованных ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}; 0 \leq x \leq 1$ ) приведены на рисунке 7: с увеличением концентрации замещающего элемента наблюдалось расширение элементарной ячейки как в случае  $M=\text{Fe}$ , так и в случае  $M=\text{Zn}$ .



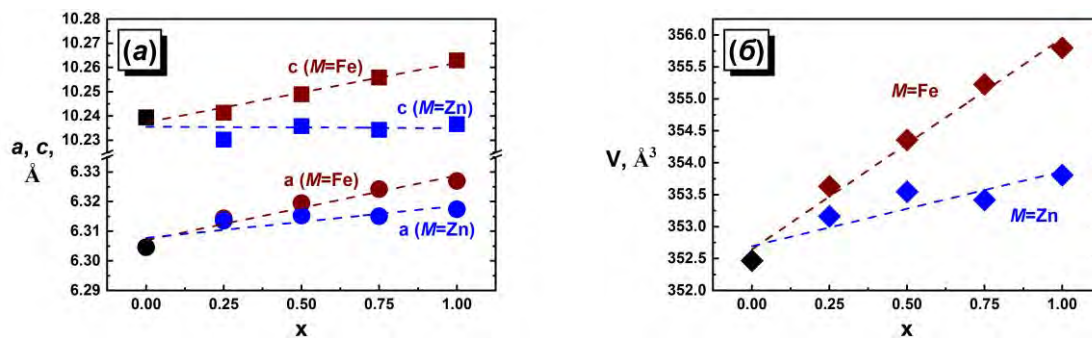


Рисунок 7 – параметры (а) и объем (б) элементарной ячейки ТР  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Fe, Zn, 0 \leq x \leq 1$ )

Результаты анализа средних длин связей  $M-O$  для ТР  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 < x < 1$ ) представлены на рисунке 8.

Длины связей  $M-O$  тетраэдров  $M(1)O_4$  тригонального слоя демонстрируют небольшое увеличение при увеличении концентрации железа: от 1.87 Å ( $x=0$ ) до 1.89 Å ( $x=1$ ). Длины связей  $M-O$  тетраэдров  $M(2)O_4$  kagome слоя составляют 1.93-1.95 Å и не претерпевают изменений в исследованном диапазоне

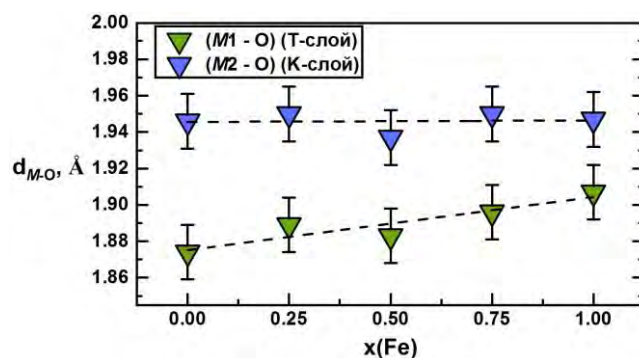


Рисунок 8 – зависимость длин связей  $M-O$  ( $M=Co, Fe$ ) от концентрации допанта для образцов ТР  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $0 < x < 1$ )

диапазоне концентраций. Величины длин связей  $M-O$  для тетраэдров kagome слоя  $M(2)O_4$  превышают соответствующие величины для тетраэдров тригонального слоя  $M(1)O_4$ . Полученные результаты указывают на то, что позиции  $M1-O$  тригонального слоя заполнены преимущественно трехвалентными ионами, а позиции  $M2-O$  kagome слоя – двухвалентными. Постепенное расширение тетраэдров  $M(1)O_4$  при практически неизменных размерах тетраэдров  $M(2)O_4$  указывает на то, что большие по радиусу ионы железа ( $r_{ion}(Fe^{3+})=0.49$  Å;  $r_{ion}(Co^{3+}) \approx 0.44$  Å) размещаются преимущественно в позициях тригонального слоя ( $M1$ ).

Анализ рентгеновских абсорбционных спектров показал, что средняя степень окисления ионов кобальта в оксиде  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  ниже, чем в оксиде

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ , что указывает на электронный тип зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении половины ионов подрешетки кальция на иттрий. Также было показано, что ионы железа в данных соединениях находятся исключительно в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме того, показано, что замещение ионов кобальта железом происходит за счет снижения ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

**В пятой главе** приведены и проанализированы результаты исследования магнитных свойств ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ),  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}, 0 \leq x \leq 1$ ) и  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Al}, \text{Zn}, 2 \leq x \leq 3$ ). Температурные и полевые зависимости намагниченности для ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) приведены на рисунке 9. Полученные для синтезированного в работе незамещенного образца ( $x=0$ ) хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  [3]: характер зависимостей отражает установление в системе ферримагнитного состояния при охлаждении ниже 65 К. Для ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ , при замещении ионов кобальта железом в небольшом объеме ( $x=0.05, x=0.20$ ) наблюдается существенное снижение намагниченности соединений. Следует отметить, что даже незначительное ( $\approx 1.5\%$ ) замещение ионов кобальтовой подрешетки железом приводит к полному разрушению характерного для  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  ферримагнетизма. Вместо ферримагнитного перехода на температурных зависимостях намагниченности образцов с  $x=0.05$  и  $x=0.20$  наблюдаются две особенности антиферромагнитного характера. При этом для образцов с  $x=1$  и  $x=2$ , температурные зависимости намагниченности демонстрируют только одну аномалию антиферромагнитного характера при 140 и 159 К, соответственно. Увеличение температур данных антиферромагнитных переходов по мере замещения ионов кобальта железом (от 88 К для  $x=0.05$  до 159 К для  $x=2.00$ ) свидетельствует о том, что введение ионов железа стабилизирует антиферромагнитную структуру в рамках фрустрированной  $M$ -подрешетки оксидов  $\text{CaBaM}_4\text{O}_7$ .

В области температур 300 – 400 К, магнитные свойства ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) описываются линейным законом Кюри-Вейсса:



$$\chi_{mol} = \frac{C_{mol}}{(T - \theta_{CW})},$$

где  $C_{mol}$  - мольная константа Кюри ( $C_{mol} = N_A \cdot \mu_{eff}^2 / 3k_B$ , где  $N_A$  - число Авогадро,  $\mu_{eff}$  - эффективный магнитный момент,  $k_B$  - константа Больцмана) и  $\theta_{CW}$  - температура Кюри-Вейсса.

Извлеченные из линейной части зависимости и теоретически рассчитанные (на основании только спинового вклада) характеристические параметры сведены в таблицу 1. Для расчета теоретических значений магнитного момента использовали приближение, согласно которому магнитная подрешетка исследованных оксидов характеризуется катионным соотношением  $CaBaCo_2^{2+}Co_{2-x}^{3+}Fe_x^{3+}O_7$ . Анализ полученных значений характеристических параметров – температуры Кюри-Вейсса и соотношения эффективного и теоретического магнитных моментов указывает на присутствие сильной магнитной фрустрации в данных системах. Замещение ионов кобальта на железо приводит к увеличению отрицательных величин температуры Кюри-Вейсса и увеличению расхождения между экспериментальным и теоретическим магнитными моментами ( $\mu_{эфф} / \mu_{теор}$ ). Постепенное увеличение отрицательных величин температур Кюри-Вейсса по мере увеличения концентрации железа указывает на усиление антиферромагнитных обменных взаимодействий, что соответствует наблюдаемому повышению температур антиферромагнитного перехода ( $T_N$ ). Кроме того, увеличение расхождения между экспериментальным и теоретическим магнитными моментами ( $\mu_{эфф} / \mu_{теор}$ ), наряду с высокими отрицательными величинами температур Кюри-Вейсса может рассматриваться как признак усиления магнитной фрустрации системы. Теоретические значения магнитных моментов на 25-30% ниже наблюдаемых, исключением является образец  $x=1$ , для которого наблюдаемый магнитный момент составил 14.88  $\mu_B$  на формульную единицу, тогда как теоретический составляет 9.43  $\mu_B$  на формульную единицу. Высокие величины наблюдаемых магнитных моментов могут объясняться рядом причин. Во-первых, наблюдаемые магнитные моменты ( $\mu_{эксп}$ )

для ионов кобальта обычно отличаются от теоретических, за счет вклада орбитального магнитного момента, например для иона  $\text{Co}^{2+}$ :  $\mu_{\text{эксп}}=4.3\text{--}5.2 \mu_{\text{В}}$ ,  $\mu_{\text{спин}}=3.87 \mu_{\text{В}}$  [4]. Однако такая разница между теоретическим и наблюдаемым магнитными моментами иона  $\text{Co}^{2+}$  не объясняет большого расхождения  $\mu_{\text{эфф}}/\mu_{\text{спин}}$ , наблюдаемого в данной работе. Такое расхождение может также объясняться тем, что закон Кюри-Вейсса недостаточно точно описывает свойства магнитных систем, в которых реализуются магнитные упорядочения неколлинеарного характера [5]. Подобного рода магнитные состояния часто встречаются в соединениях, магнитная подрешетка которых имеет фрустрированную топологию, т.о. наблюдаемое для ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  расхождение  $\mu_{\text{эфф}}/\mu_{\text{спин}}$ , наиболее вероятно, обусловлено именно фрустрированной геометрией магнитной подрешетки.

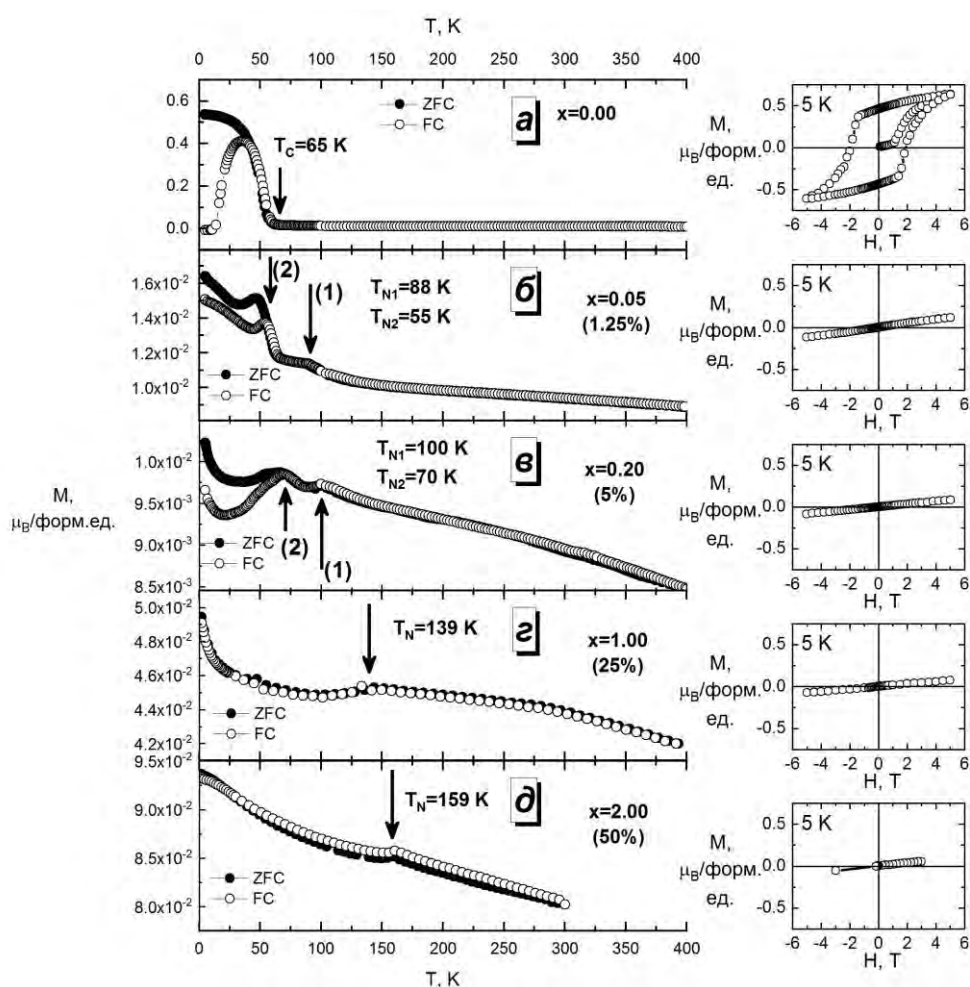


Рисунок 9 – Температурные зависимости намагниченности ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  (белые и закрашенные точки соответствуют кривым, записанным в FC и ZFC – режимах, соответственно). На вставках приведены полевые зависимости намагниченности, записанные при 5 К

Таблица 1 – Магнитные свойства ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

| $x$  | $\theta_{CW}$ , К | $C$ ,<br>$\frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{моль} \cdot \text{Э}}$ | $\mu_{\text{эфф}}$ , $\mu_B$ /<br>форм.ед. | $\mu_{\text{спин}}$ ,<br>$\mu_B$ /<br>форм.ед. | $\mu_{\text{эфф}}/\mu_{\text{спин}}$ | $T_M$ , К | $f$   |
|------|-------------------|---|--|--|--------------------------------------|-----------|-------|
| 0.00 | -1133             | 14.97(10)   | 10.94                                      | 8.83   | 1.24                                 | 65        | 17.43 |
| 0.05 | -1517             | 16.99(5)  | 11.66                                      | 8.86   | 1.32                                 | 88        | 16.86 |
| 0.20 | -1539             | 16.43(7)  | 11.46                                      | 8.96   | 1.28                                 | 100       | 15.39 |
| 1.00 | -2645             | 26.68(56)   | 14.88                                      | 9.43   | 1.58                                 | 139       | 18.24 |
| 2.00 | -2180             | 25.10(17)   | 14.17                                      | 10.00  | 1.42                                 | 159       | 14.07 |

В данной работе, с помощью методов рентгеновской и нейтронной дифракции показано, что в случае ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ионы железа находятся в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  и размещаются преимущественно в позициях Т – слоя, т.е. в позиции Co1. Таким образом, замещение иона кобальта в позиции Co1 железом, должно приводить к возникновению локального разупорядочения и разрыву ферримагнитных цепочек спинов ионов в позициях «Co1 – Co2 – Co3», которые образуют ферримагнитную структуру оксида  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  [3]. Каждый из таких центров фрустрации может воздействовать на соседние цепочки «Co1-Co2-Co3», разрушая их или разворачивая в антипараллельном направлении, что может быть причиной столь существенного ослабления ферримагнитного состояния кобальтита  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  даже при незначительном ( $\approx 1.5\%$ ) замещении ионов кобальтовой подрешетки железом.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}; 0.00 \leq x \leq 1.00$ ) характеризуются наличием температурной аномалии при 51 К (для  $M=\text{Fe}$ ) и 39 К (для  $M=\text{Zn}$ ), ниже которой наблюдается термомагнитная необратимость между кривыми, полученными в режимах ZFC и FC (рисунок 10). Полевые зависимости намагниченности, полученные при 4 К, характеризуются линейной формой, что предполагает отсутствие магнитного упорядочения дальнего порядка при этой температуре. В случае  $M=\text{Fe}$ , величины магнитной восприимчивости увеличиваются с увеличением концентрации железа, что можно объяснить большим магнитным моментом ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $4.375\mu_B$ ) в сравнении с  $\text{Co}^{2+}$  ( $1.875\mu_B$ ) и  $\text{Co}^{3+}$  ( $3.000\mu_B$ ). Тем

не менее, увеличение концентрации замещающего элемента никак не влияет на температуры магнитного перехода, в отличие от ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). В случае  $M=\text{Zn}$  ( $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_3\text{ZnO}_7$ ), температурная и полевая зависимости намагниченности практически аналогичны полученным для ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), однако критическая температура, ниже которой образуется термомагнитная необратимость кривых ZFC и FC, для  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_3\text{ZnO}_7$ , составляет 39 К. Замещение кобальтовой подрешетки оксида  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  цинком также приводит к большим величинам магнитной восприимчивости при низких температурах.

Полученные зависимости магнитной восприимчивости описывались линейным законом Кюри-Вейсса в температурном диапазоне 200 – 300 К. Извлеченные параметры сведены в таблицу 2. Для расчета теоретических значений магнитного момента использовали приближение, согласно которому магнитная подрешетка оксидов  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  характеризуется катионным соотношением  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5}^{2+}\text{Co}_{1.5-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_7$  и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5-x}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{3+}\text{Zn}_x^{2+}\text{O}_7$ . Полученные таким образом величины магнитных моментов на 30 – 50% ниже значений эффективных магнитных моментов, полученных путем аппроксимации зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  по линейному закону Кюри-Вейсса – аналогичное расхождение наблюдалось для образцов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Негативные величины температур Кюри-Вейсса указывают на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий, а высокие отрицательные величины данных температур ( $-1500 < \theta_{\text{CW}} < -1300$  К) указывают на наличие в системе сильных магнитных корреляций. Сильное расхождение между величинами теоретических ( $\mu_{\text{спин}}$ ) и экспериментальных ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) магнитных моментов, как и в случае систем  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) может объясняться тем, что закон Кюри-Вейсса недостаточно точно описывает свойства фрустрированных магнитных систем [5].

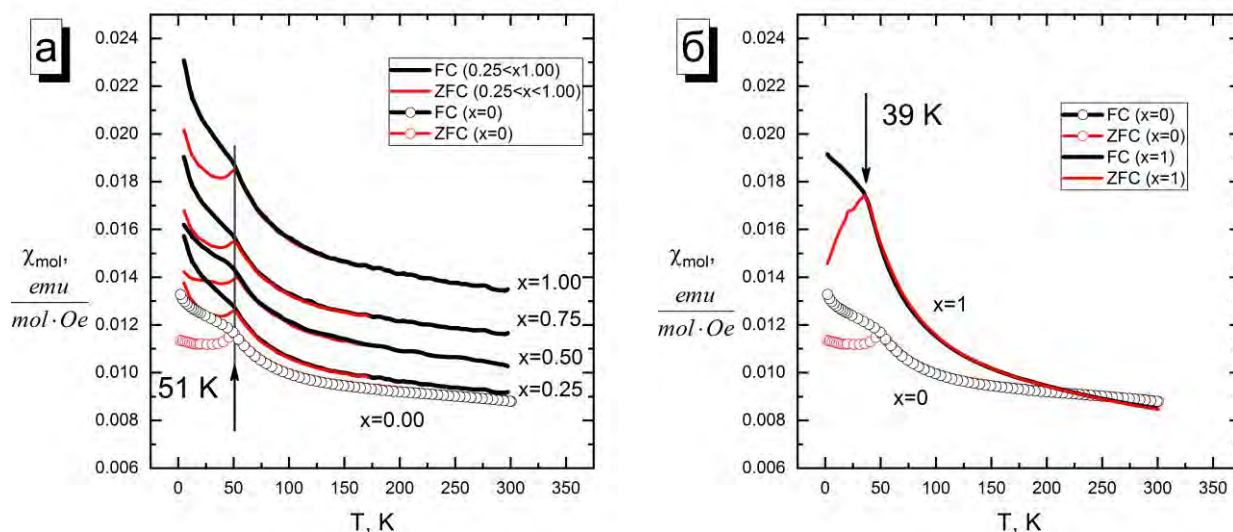


Рисунок 10 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости ТР  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Fe, Zn; 0 < x < 1$ ): а)  $M=Fe$ , б)  $M=Zn$

Таблица 2 – Магнитные свойства  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Fe, Zn; 0 < x < 1$ )

| $x$    | $\theta_{CW}, K$ | $C, \frac{emu \cdot K}{mole \cdot \Delta}$ | $\mu_{эфф}, \mu_B / \text{форм.ед.}$ | $\mu_{спин}, \mu_B / \text{форм.ед.}$ | $\mu_{эфф} / \mu_{спин}$ | $T_M, K$ |
|--------|------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|----------|
| 0.00   | -1650            | 20.71                                      | 12.87                                | 8.57                                  | 1.50                     | 51       |
| $M=Fe$ |                  |  |                                      |                                       |                          |          |
| 0.25   | -1506            | 16.76                                      | 11.48                                | 8.73                                  | 1.07                     | 51       |
| 0.50   | -1337            | 16.86                                      | 11.62                                | 8.89                                  | 1.31                     | 51       |
| 0.75   | -1710            | 23.29                                      | 12.20                                | 9.04                                  | 1.51                     | 51       |
| 1.00   | -1504            | 13.03                                      | 13.90                                | 9.16                                  | 1.11                     | 51       |
| $M=Zn$ |                  |  |                                      |                                       |                          |          |
| 1.00   | -772             | 9.31                                       | 8.63                                 | 7.65                                  | 1.13                     | 39       |

Стоит отметить, что замещение ионов кобальтовой подрешетки ионом с электронной конфигурацией  $d^0$  привело к снижению признаков магнитной фрустрации. Например, для образца  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_3ZnO_7$  было обнаружено снижение отрицательных величин температуры Кюри-Вейсса от -1650 К ( $x=0$ ) до -772 К ( $x=1$ ) и снижение степени расхождения между величинами эффективного и теоретического магнитного моментов (таблица 2). Для более подробного исследования наблюдаемого эффекта был проведен анализ температурных зависимостей намагниченности ряда соединений с общей формулой  $CaBaM_4O_7$  ( $M=Co, Fe, Zn, Al$ ). Изменяя химический состав  $M$ -подрешетки можно

производить вариацию магнитного момента на формульную единицу соединения. Для исследованных соединений, по мере разбавления магнитной подрешетки ионами с электронной конфигурацией инертного газа ( $d^0$ ) наблюдалось постепенное снижение признаков магнитной фрустрации – снижение отрицательных величин температуры Кюри-Вейсса и снижение расхождения между значениями теоретического и эффективного магнитного момента. Такие результаты указывают на то, что размещение ионов с электронной конфигурацией  $d^0$  в узлах геометрически фрустрированной магнитной подрешетки приводит к снижению степени магнитной фрустрации за счет снижения количества конкурирующих обменных взаимодействий.

### Заключение

По результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Впервые проведен синтез ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x=0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn } 0 \leq x \leq 1$ ) со структурой сведенборгита. Экспериментально определены оптимальные условия получения стехиометричных по кислороду кобальтитов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) методом самовоспламеняющегося синтеза и ферритов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $2 < x \leq 4$ ), содержащих ионы железа низшей валентности ( $\text{Fe}^{2+}$ ), методом твердофазного синтеза.
2. С помощью методов термогравиметрии и рентгеновской дифракции исследована фазовая стабильность полученных соединений  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  в концентрационном интервале  $0 \leq x \leq 2$ . Показано, что замещение кобальтовой подрешетки железом приводит к подавлению процесса фазового разложения который наблюдается вследствие окисления фазы  $A\text{BaCo}_4\text{O}_7$  ( $A=\text{Y}, \text{РЗЭ}$ ) в температурном интервале  $500\text{--}900^\circ\text{C}$ . При этом температуры начала данного процесса окисления для ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), с увеличением концентрации замещающего элемента, постепенно смещаются в сторону больших температур от  $435^\circ\text{C}$  для  $x=0$  и  $725^\circ\text{C}$  для  $x=2$ .

3. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции исследована кристаллическая структура ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $M=\text{Fe}, \text{Zn}$ ). Показано, что соединения  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  в интервале концентраций  $0.00 \leq x \leq 0.75$  кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pbn2_1$ ) при комнатной температуре, а в интервале  $1 \leq x \leq 4$  – в гексагональной (пр. гр.  $P6_3mc$ ). Установлено, что замещение половины ионов кальциевой подрешетки иттрием приводит к повышению класса симметрии структуры: ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}, \text{Zn}$ ) кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3mc$ ) во всем исследованном диапазоне концентраций замещающего элемента ( $0 \leq x \leq 1$ ). На основании данных рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции установлены предпочтительные позиции для ионов замещающего элемента в случае ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Обнаружено что ионы железа находятся в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  и замещают ионы кобальта преимущественно в позициях тригонального слоя.

4. Методом измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности исследованы магнитные свойства ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ),  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $M=\text{Fe}, \text{Zn}$ ) а также оксидов с сильно разбавленной магнитной подрешеткой:  $\text{CaBaCoAl}_2\text{ZnO}_7$ ,  $\text{CaBaCoAlZn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaBaCo}_2\text{AlZnO}_7$ . Обнаружено, что для ТР  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), увеличение концентрации замещающего элемента приводит к подавлению ферромагнитного состояния, наблюдаемого в оксиде  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  ( $T_C=68$  К) и образованию антиферромагнетизма ( $T_N=55$  К для  $\text{CaBaCo}_{4.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_7$ ), при этом дальнейшее увеличение концентрации замещающего элемента приводит к постепенному увеличению температуры Нееля (до 159 К для  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ). Показано, что гетеровалентное замещение кальция на иттрий подавляет ферромагнетизм исходного кобальтита ( $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ), при этом характер температурных и полевых зависимостей намагниченности образца  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  говорит в пользу образования состояния спинового стекла ( $T_g=50$  К). Показано что замещение ионов кобальта железом в случае ТР  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) не приводит к существенным изменениям характера температурных зависимостей

намагниченности. Данные образцы демонстрируют признаки сильной магнитной фрустрации – высокие отрицательные величины температур Кюри-Вейсса ( $-2000 < \theta_{CW} < -1300$  К) и существенное расхождение между значениями экспериментальных и теоретических магнитных моментов ( $1.1 < [\mu_{эфф}/\mu_{спин}] < 1.5$ ). На примере образцов  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_3ZnO_7$  и  $CaBaCo_{4-x}M_xO_7$  ( $M=Fe, Al, Zn$ ) обнаружено, что в случае сильно фрустрированного магнитного состояния, замещение ионов в позициях магнитной подрешетки на ионы с электронной конфигурацией  $d^0$  приводит к снижению признаков магнитной фрустрации. Наблюдаемый эффект связывается со снижением количества конкурирующих обменных взаимодействий, локализованных внутри геометрически фрустрированной магнитной подрешетки.

5. Проведен анализ взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами полученных соединений с общей формулой  $ABaM_4O_7$  ( $A=Ca, Y; M=Co, Fe$ ) и структурой сведенборгита. На примере ТР  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  показано, что температуры магнитного перехода могут увеличиваться на фоне усиления геометрической фрустрации магнитной подрешетки в условиях преимущественно антиферромагнитного обменного взаимодействия. Такой эффект связывается со снижением эквивалентности ближайших обменных взаимодействий внутри геометрически фрустрированной подрешетки по мере замещения ионов кобальта железом. На примере изоструктурных образцов  $CaBaCo_3FeO_7$  (антиферромагнетизм,  $T_N=139$  К) и  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_3FeO_7$  (спиновое стекло,  $T_g=50$  К) показано, что величина средней степени окисления ионов переходного металла в существенной степени влияет на характер магнитной структуры соединения. Также, на примере образцов  $CaBaCo_3FeO_7$  ( $T_N=139$  К) и  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  ( $T_N=160$  К) показана возможность образования магнитного упорядочения дальнего порядка в условиях сильной геометрической фрустрации магнитной подрешетки.



### Цитированная литература

1. Uncommon oxygen intake/retake capability of layered cobalt oxides,  $REBaCo_4O_{7+\delta}$ : Novel oxygen-storage materials / T. Motohashi, S. Kadota, H. Fjellvag [и др.] // Materials Science and Engineering B. – 2008. – V. 148. – P. 196–198.
2. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
3. Magnetic Structure of  $CaBaCo_4O_7$ : Lifting of Geometrical Frustration Towards Ferrimagnetism / V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy [и др.] // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – P. 094417.
4. Selwood P.W. Magnetochemistry 2nd.ed. / P.W. Selwood. – New-York: Interscience, 1956. – 311 p.
5. Nag, A. Misjudging frustrations in spin-liquids from oversimplified use of Curie-Weiss law / A. Nag, S. Ray // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 424. – P. 93–98.

### Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Galakhov, V.R. Effect of transition metal oxidations state on crystal structure and magnetic ordering in frustrated  $ABaM_4O_7$  systems ( $A=Y, Ca$ ;  $M=Co, Fe$ ): X-ray diffraction, soft X-ray absorption, and magnetization studies / V.R. Galakhov, D.I. Turkin, V.V. Mesilov, S.N. Shamin, G.V. Bazuev, K. Kuepper // Current Applied Physics. – 2018. – V. 18. – P. 155-162.
2. Turkin, D.I. Structural and Magnetic investigations of  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$  solid solutions / D.I. Turkin, G.V. Bazuev, A.V. Korolev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 422. – P. 66-72.
3. Туркин, Д.И. Синтез и магнитные свойства твердых растворов  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$  ( $x=0, 1.0$ ) / Д.И. Туркин, Г.В. Базуев // Неорганические материалы. – 2013. – Т.49. – С. 777-783.