Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 8, с. 604 – 616

Аномалии электронной структуры и физических свойств редкоземельных кобальтитов в окрестности спинового кроссовера[1)]

В. А. Дудников[+], *Ю. С. Орлов*[+*2)], *Н. В. Казак*[+], *М. С. Платунов*[+], *С. Г. Овчинников*[+]

[+]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 25 августа 2016 г.

После переработки 15 сентября 2016 г.

Рассмотрены особенности формирования свойств кобальтитов $LnCoO_3$, где Ln – редкая земля. Экспериментально и теоретически доказано, что их основная специфика связана с низкоспиновым основным состоянием иона Co. Термическая заселенность возбужденного высокоспинового состояния приводит к максимуму магнитной восприимчивости, теплоемкости, дилатации, плавному переходу диэлектрик–металл. Наряду с литературными данными по $LaCoO_3$ наши выводы во многом основаны на собственных исследованиях $GdCoO_3$ и твердых растворов $La_{1-x}Gd_xCoO_3$.

DOI: 10.7868/S0370274X16200121

1. Введение. Наряду с другими перовскитоподобными оксидами, как купраты и мантаниты, редкоземельные (РЗМ) кобальтиты относятся к классу систем с сильными электронными корреляциями (СЭК). В то же время у них есть уникальная особенность: заполнение d^6-оболочки иона Co^{3+} не подчиняется правилу Хунда, и вместо высокоспинового (HS) состояния со спином $S = Z$ основным является низкоспиновый (LS) терм с $S = 0$. Причина нарушения правила Хунда заключается в том, что величина кристаллического поля $10Dq$ (которое понижает энергию LS-терма) больше критического значения, определяемого конкуренцией с хундовским обменом J. В результате происходит спиновый кроссовер: уровни HS-терма E_{HS} и LS-терма E_{LS} пересекаются с ростом отношения $10Dq/J$. Это явление было открыто довольно давно [1], его хорошо видно на диаграммах Танабе–Сугано для d^4-, d^5-, d^6- и d^7-ионов [2]. В настоящее время известно два класса материалов со спиновыми кроссоверами. В первый входят металлоорганические соединения с магнитными ионами [3], для них кроссовер обычно достигается изменениями температуры состава, или небольшого давления. Другой класс образуют диэлектрики Мотта–Хаббарда, в основном окислы железа с преобладающим ионным типом химической связи. Для них кроссовер наблюдается при высоких давлениях $P \sim 100$ ГПа [4].

Редкоземельные кобальтиты относятся ко второй группе соединений, но в отличие от окислов железа, они уже при $T = 0$ в отсутствие внешнего давления находятся в LS-состоянии, т.е. спиновый кроссовер у них уже произошел при формировании структуры за счет "химического сжатия", формирующего равновесный объем ячейки. Близость к спиновому кроссоверу определяется величиной спиновой щели $\Delta_S = E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{LS}}$. Если в окислах железа, где в отсутствие внешнего давления $\Delta_S < 0$ и $|\Delta_S| \sim 1$ эВ изменение температуры слабо влияет на спиновый кроссовер, то в $LaCoO_3$ $\Delta_S \sim 0.01$ эВ. При замещении La на более тяжелые РЗМ-ионы спиновая щель растет [5] за счет лантаноидного сжатия, тем не менее типичное значение $\Delta_S \sim 0.1$ эВ. Именно наличие малого энергетического масштаба в РЗМ-кобальтитах и обуславливает их специфические электронные, магнитные и термодинамические свойства, которые и будут рассмотрены в настоящем обзоре. Дальнейший план статьи следующий: в разделе 2 будут приведены основные экспериментальные факты из литературы и наших исследований для недопированных стехиометричных кобальтитов $LnCoO_3$ и соединений с изовалентным замещением; в разделе 3 обсуждается многоэлектронная природа формирования электронных и магнитных свойств вблизи спинового кроссовера; в разделе 4 будут описаны особенности кобальтитов с гетеровалентным замещением; раздел 5 содержит заключительные замечания.

2. Свойства недопированных кобальтитов. Так же, как и другие переходные металлы (железо, медь, или марганец), кобальт может находиться

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)]e-mail: jso.krasn@mail.ru

в нескольких возможных состояниях валентности (Co^{2+}, Co^{3+} и Co^{4+}) и различном координационном упорядочении–тетраэдрическом, октаэдрическом и пирамидальном. Это приводит к существованию структур, как со смешанной валентностью кобальта, так и к нестехиометрическим соединениям с существованием кислородных вакансий. Правило Хунда предполагает, что Co^{2+} всегда находится в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^5 e_g^2$ ($S = 3/2$), Co^{4+} обычно принимает низкоспиновое состояние $t_{2g}^5 e_g^0$ ($S = 1/2$), а возможные состояния Co^{3+} – низкоспиновое $t_{2g}^6 e_g^0$ (LS, $S = 0$), высокоспиновое $t_{2g}^4 e_g^2$ (HS, $S = 2$) и промежуточноспиновое $t_{2g}^5 e_g^1$ (IS, $S = 1$) (рис. 1 в дополнительном материале) – оказываются очень чувствительными к величине кристаллического поля, т.е. к изменениям в длинах связи Co–O и углах Co–O–Co [6]. Некоторые уникальные свойства как недопированных стехиометричных перовскитоподобных оксидов кобальта, так и соединений с изовалентным и гетеровалентным замещением редкоземельного элемента описаны во многих обзорах, например [7, 8].

Начало активному изучению редкоземельных кобальтитов положило аномальное поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости $LaCoO_3$, на которой наблюдаются два размытых максимума около $T_1 \approx 150\,K$ и $T_2 \approx 500\,K$ (рис. 2 в дополнительном материале, нижняя панель) [9–12]. Первые попытки объяснить эти магнитные аномалии были связаны с возникновением магнитной сверхструктуры вследствие изменения спинового состояния ионов Co^{3+} [13–15] в результате близости значения внутриатомной обменной энергии Хунда J и энергии кристаллического поля $10Dq$ в позициях Co^{3+} и предположением, что при определенной температуре состояние со спином $S = 2$ становится энергетически более выгодным, чем низкоспиновое состояние. Низкотемпературная аномалия была связана со спиновым переходом из немагнитного LS-состояния $t_{2g}^6 e_g^0$ в парамагнитное HS-состояние $t_{2g}^4 e_g^2$ части ионов Co^{3+}, а размытый максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости соответствует отношению 1 : 1 HS- и LS-ионов [16]. Высокотемпературная аномалия была связана с переходом полупроводник–металл (рис. 2 в дополнительном материале, верхняя панель) и объяснялась разрушением спин-упорядоченного состояния в связи с увеличением подвижности e_g-электронов сопровождающимся переходом в HS-состояние оставшихся LS-ионов кобальта. Однако в последующих многочисленных экспериментах ни магнитной сверхструктуры, ни дальнего магнитного порядка в $LaCoO_3$ обнаружено не было. И если основное состояние ионов кобальта не вызывало сомнений и было определено как немагнитное LS-состояние, то о природе первого возбужденного состояния (IS или HS) в течение многих лет не было единого мнения. В пользу промежуточноспинового состояния говорят попытки описать зависимость $\chi(T)$ $LaCoO_3$ при $T > 100\,K$ законом Кюри и получаемом при этом значении спина S более близкого к 1, нежели к 2. Предложенная двухстадийная модель [17, 18], предполагающая, что первая аномалия восприимчивости связана с переходом кобальта из LS-состояния в IS, а вторая – с переходом из IS- в HS-состояние, подтвержденная теоретическими расчетами [19–21], вроде бы объясняла данное противоречие.

Однако расчеты [19] в рамках LDA + U подхода могут быть справедливы лишь в гипотетической ферромагнитной фазе, которой в природе не существует. Поэтому их привлечение для объяснения свойств $LaCoO_3$ необосновано и лишь вводит в заблуждение неискушенных читателей. Кроме того, появившаяся несколько позже серия экспериментов по ЭПР [22] и данные рентгеновской спектроскопии [23] на составах $LaCoO_3$ свидетельствовали о переходе ионов кобальта из низкоспинового состояния в высокоспиновое, что подтверждало схему многоэлектронных уровней, предложенных в [24], в которой основное низкоспиновое состояние отделено спиновой щелью от серии высокоспиновых термов с полным моментом $J = 1, 2, 3$. По данным нейтронного рассеяния, кобальтиты с Pr, Nd, Sm, Eu не показывают следов высокоспинового состояния при температурах вплоть до комнатной [25].

Активные исследования магнитных, транспортных и термодинамических свойств других соединений ряда $LnCoO_3$ показали, что для них наблюдаются те же особенности в поведении магнитной восприимчивости, тепловом расширении (рис. 3 в дополнительном материале), теплоемкости и электропроводности (рис. 4 в дополнительном материале), что и для $LaCoO_3$ [26–33]. При этом аномалии в поведении $\chi(T)$, $\alpha(T)$, $C_P(T)$ и $\rho(T)$ смещаются в область более высоких температур и сильнее сглажены, демонстрируя корреляцию между транспортными и термодинамическими свойствами. На основании полученных данных была построена электронная фазовая диаграмма для ряда лантаноидов как функция от ионного радиуса r_R (рис. 5 в дополнительном материале) [34], на которой выделены три состояния: немагнитный диэлектрик, парамагнитный диэлектрик и парамагнитный металл. Плавность и размытость между этими состояниями свидетельствует о том, что это кроссоверы, а не фазовые переходы в классическом смысле.

Исследование структуры редкоземельных кобальтитов $LnCoO_3$ [14, 35–38] показало, что все стехиометрические оксиды $LnCoO_3$ не являются идеальными $Pm3\bar{m}$ кубическими перовскитами (рис. 6 в дополнительном материале) и для $Ln \neq La$ принадлежат к пространственной группе $Pbnm$ (рис. 7 в дополнительном материале) или аналогичной группе $Pbna$, получаемой при замене кристаллографических осей. В зависимости от вида лантаноида величина искажения меняется. Наименьшие искажения наблюдаются для состава $NdCoO_3$.

Мы сосредоточили свои усилия на изучении свойств соединений $LnCoO_3$, $La_{1-x}Ln_xCoO_3$, где в качестве редкоземельного элемента Ln выступает Gd^{3+}. Выбор гадолиния обусловлен постоянной валентностью иона и отсутствием у него орбитального момента ($L = 0$, $S = 7/2$) и, соответственно, отсутствием необходимости учета в магнитной восприимчивости исследуемых соединений вкладов от парамагнетизма Паули и Ван-Флека. Полученное в эксперименте значение эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{\text{eff}} \approx 7.91\,\mu_B$ для $GdCoO_3$ [39] в области низких температур практически совпадало с теоретическим значением $\mu_{\text{eff}} \approx 7.94\,\mu_B$, что подтверждало немагнитное состояние ионов Co^{3+} и согласовывалось с ранее опубликованными результатами [40–43]. При температуре $T_N = 3.3\,\text{K}$ в подрешетке гадолиния происходит переход в антиферромагнитное состояние.

Использование уравнения Берча–Мурнагана [44, 45] для определения добавочного химического давления, аналогичного гидростатическому, при замещении редкоземельного элемента на другой редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом

$$P = \frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right] \times$$
$$\times\left\{1 - \frac{3}{4}(4 - B_0')\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]\right\},$$

где B_0 и B_0' – эмпирические параметры, имеющие смысл изотермического модуля всестороннего сжатия и его первой производной по давлению (для перовскитоподобных кобальтитов $B_0' = 4$, для $LaCoO_3$ $B_0 = 150\,\text{ГПа}$ [6]), V_0 – объем элементарной ячейки $LaCoO_3$, а V – объем элементарной ячейки для лантаноида Ln и предположение, что внутриионные параметры кулоновского взаимодействия (параметры Рака) для Co^{3+} в $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$ одинаковы, позволило оценить увеличение кристаллического поля в результате "лантаноидного" сжатия и величину спиновой щели в $GdCoO_3$ ($\Delta_S \approx 2000\,\text{K}$) [46], а известные из литературы значения объемов элементарных ячеек позволили оценить величину спиновой щели для всего ряда лантаноидов (рис. 8 в дополнительном материале) [5, 46].

Рентгеновская дифракция и температурная зависимость статической намагниченности $GdCoO_3$ в высокотемпературном диапазоне (от 298 до 1273 K) показали [47], во-первых, значительные асимметричные уширения дифракционных пиков, которые постепенно уменьшаются и исчезают в области более высоких и более низких температур (рис. 9 в дополнительном материале), а во-вторых, наличие дополнительного вклада в магнитную восприимчивость от ионов Co^{3+}, увеличивавшегося с повышением температуры (рис. 10 в дополнительном материале).

Тщательное изучение температурных зависимостей параметров решетки и первопринципные расчеты методом DFT–GGA позволили создать модель виртуального кристалла [47, 48], в котором в определенном температурном диапазоне (от 200 до 700 K для $GdCoO_3$) сосуществуют области с ионами кобальта в LS- и HS-состояниях. С помощью этой модели была установлена связь аномально большого теплового расширения в $GdCoO_3$ и флуктуаций мультиплетности, а также получена формула для расчета молярной магнитной восприимчивости χ_{Co} кобальта в форме закона Кюри–Вейсса с эффективными константой C_{eff} и температурой Кюри Θ_{eff}, зависящими от заселенности высокоспинового состояния n_{HS}:

$$\chi_{\text{Co}} = N_A\frac{C_{\text{eff}}}{3k_B(T - \Theta_{\text{eff}})},$$

$$C_{\text{eff}} = g^2\mu_B^2 S(S+1)n_{HS},$$

$$n_{\text{HS}}(T) = \frac{g_{\text{HS}}\exp(-\Delta_S/k_BT)}{1 + g_{HS}\exp(-\Delta_S/k_BT)}.$$

Рассчитанная таким образом магнитная восприимчивость ионов Co^{3+} показана на вставке к рис. 10. На основании этой модели были рассчитаны температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $La_{1-x}Gd_xCoO_3$, которые дали хорошее согласие с экспериментальными результатами, построена концентрационная зависимость спиновой щели для твердых растворов с изовалентным замещением [48] и показана возможность управления магнитными свойствами за счет изменения спиновой щели. То, что вклад в магнитную восприимчивость вносят именно ионы кобальта в высокоспиновом состоянии, подтверждают также и теоретические расчеты с использованием модифицированной теории кристаллического поля, показывающие, что энергия, соответствующая промежуточноспиновому состоянию ионов кобальта, лежит значительно выше энергии высокоспинового состояния [49].

Несмотря на то, что удалось получить объяснение некоторых удивительных свойств стехиометрических редкоземельных кобальтитов $LnCoO_3$, исследование этих материалов не прекращается. Так, в работе [50], при исследовании $LaCoO_3$ в ультрасильных магнитных полях до 133 Тл при различных температурах наблюдается необычная полевая зависимость намагниченности (рис. 11 в дополнительном материале).

3. Многоэлектронная природа формирования электронных и магнитных свойств вблизи спинового кроссовера. Близость перовскитоподобных оксидов кобальта к спиновому кроссоверу приводит к флуктуациям спиновой и орбитальной мультиплетности ионов кобальта и является причиной многих особенностей магнитных, электрических и структурных свойств. Дополнительные степени свободы, обусловленные флуктуациями мультиплетности, влияют также и на кинетические свойства – электропроводность и теплопроводность, приводя к необычно высоким термоэлектрическим свойствам кобальтитов.

Кроме того, многие свойства рассматриваемых соединений очень чувствительны к различного рода беспорядку и кислородной нестехиометрии. Так, например, незначительное отклонение содержания кислорода от стехиометрического ($\delta < 0.002$) приводит к смене знака и изменению температурного поведения термоэдс в $LaCoO_{3-\delta}$. Еще одним примером является $GdCoO_3$ – полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 0.5$ эВ по данным измерения электрических транспортных свойств. Он проявляет необычные спектры оптического поглощения без окна прозрачности, ожидаемого для полупроводников. Вместо этого мы обнаружили узкий пик пропускания (рис. 1) [51]. Для того чтобы согласовать данные электропроводности и оптического поглощения, нами исследовано влияние кислородных вакансий на электронную структуру $GdCoO_{3-\delta}$.

Нестехиометрические оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды и другие твердофазные соединения образуют большой класс неупорядоченных твердофазных систем, которые являются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований в связи с их уникальными физико-химическими

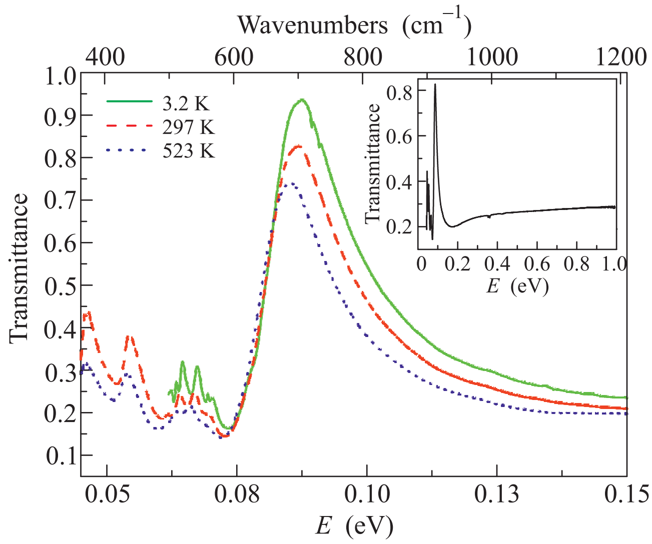

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр пропускания $GdCoO_{3-\delta}$, измеренный при температуре $T = 3.2$ (сплошная линия), 297 (штриховая линия) и 523 K (пунктирная линия). На вставке представлен спектр, полученный при комнатной температуре в более широком энергетическом диапазоне

свойствами. Поэтому реализация методов расчета электронной структуры, которые позволяют описывать нестехиометрические соединения с неупорядоченным расположением вакансий, имеет особый самостоятельный интерес.

Для редкоземельных оксидов кобальта до сих пор нет однозначного теоретического описания сценария температурно-зависимого перехода ионов кобальта из немагнитного в магнитное состояние, поскольку для этого требуется одновременный учет, как кулоновских корреляций, так и гибридизации между p-орбиталями кислорода и d-орбиталями кобальта, а также проведение детального мультиплетного анализа состояний ионов кобальта при росте температуры. Особенностью энергетической структуры этих систем является наличие взаимного наложения и размытия гибридизованных и коррелированных состояний, что осложняет задачу моделирования электронной структуры подобного типа соединений. Влияние кулоновских корреляций на магнитные, решеточные и спектральные свойства систем с преимущественно ионным типом связи, в которых также имеет место достаточно сильная ковалентная связь, обусловленная гибридизацией между состояниями лиганда и частично заполненными состояниями металла, является центральной проблемой. В таких соединениях корреляционные эффекты важны для состояний вблизи уровня Ферми, описываемых гибридизованными волновыми функциями.

Большинство методов, используемых в физике конденсированного состояния и квантовой химии для расчетов электронной структуры твердых тел, основывается на теории функционала электронной плотности (DFT). Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности, заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. В физических приложениях наиболее распространено приближение локальной плотности (LDA), в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке.

Проблема СЭК известна давно, еще с пионерских работ Мотта и Хаббарда. Однако удовлетворительного решения этой проблемы в настоящее время нет. Причина этого кроется в неприменимости стандартной теории возмущений в системах с СЭК, точное же решение модели Хаббарда имеется только в одномерном случае. Яркой демонстрацией неприменимости стандартных теоретических методов квантовой теории, основанных на теории функционала электронной плотности, является неверное металлическое основное состояние всех перовскитоподобных оксидов кобальта и других недопированных мотовских изоляторов. Поэтому идея построения гибридных методов, объединяющих силу метода функционала плотности с адекватным учетом СЭК, давно известна. В настоящее время можно выделить два таких подхода, LDA + DMFT [52] и LDA + GTB [53, 54]. Оба метода используют базис волновых функций приближения LDA, с помощью которых вычисляются параметры некоторого упрощенного модельного гамильтониана (обычно модели Хаббарда в LDA + DMFT и многозонной p–d-модели в LDA + GTB). Оба метода имеют свои недостатки и преимущества, но в целом можно сказать, что два указанных подхода взаимно дополняют друг друга. Обобщенный метод сильной связи (GTB) построен как последовательная кластерная теория возмущений. В этом подходе можно выделить три этапа: 1) Разбиение бесконечной решетки кристалла на совокупность элементарных ячеек (кластеров), в случае кобальтитов это будут CoO_6-кластеры. Поскольку ионы кислорода входят одновременно в две соседние ячейки, то делается процедура ортогонализации кислородных волновых функций и построения кислородных функций Ванье. Эта процедура подробно описана в работе [55]. Точная диагонализация внутриячеечного гамильнониана и нахождение энергии и многочастичных волновых функций локальных состояний, которые удобно классифицировать по числу электронов на ячейку.

2) Построение X-операторов Хаббарда на базисе локальных многоэлектронных собственных состояний. Вычисления матричных элементов операторов рождения электронов в этом базисе позволяют записать одноэлектронные операторы на одном узле в виде линейной комбинации операторов Хаббарда. Общий анализ теории возмущений по межатомным перескокам с формулировкой обобщенного уравнения Дайсона в представлении операторов Хаббарда.

3) Многозонная $p-d$-модель с катионными и анионными орбиталями, сильным кулоновским взаимодействием внутри катиона и между катионом и анионом точно записывается в виде обобщенной модели Хаббарда с набором локальных состояний и межячеечным перескоком и взаимодействием между ними. Дисперсия и зонная структура фермиевских возбуждений появляются вследствие межячеечных перескоков и вычисляются с применением всего опыта исследований сильно коррелированных систем, наработанного при рассмотрении модели Хаббарда в режиме сильных корреляций. Важным новым аспектом развиваемой теории является зависимость законов дисперсии квазичастиц от чисел заполнения локальных состояний. В данном случае температура определяет заселенность разных многоэлектронных термов, что приводит к сильной температурной зависимости законов дисперсии.

На рис. 2 для сравнения приведены результаты расчета зонной структуры кубического кристалла $GdCoO_3$ при $T = 0$ в случае, когда основным состоянием ионов кобальта является LS-состояние (LS-фаза) (a) и искусственно созданное HS-состояние (b) (гипотетическая HS-фаза: в качестве основного состояния ионов кобальта в расчете задано HS-состояние). Видно принципиальное отличие двух фаз. Если в первом случае имеется диэлектрическая щель в спектре, то во втором – зонная структура уже имеет полуметаллический тип. С ростом температуры при заселении высокоспинового терма будет иметь место постепенная металлизация кристалла, подробно это поведение описано ниже. Также на этом рисунке видна вторая особенность зон сильно коррелированных фермионов – их спектральный вес различен в разных точках зоны Бриллюэна, что показано разной интенсивностью линий.

На рис. 3 представлена зависимость электронной структуры $GdCoO_{3-\delta}$ от температуры и кислородной нестехиометрии (в эксперименте величина δ определялась методом термогравиметрического ана-

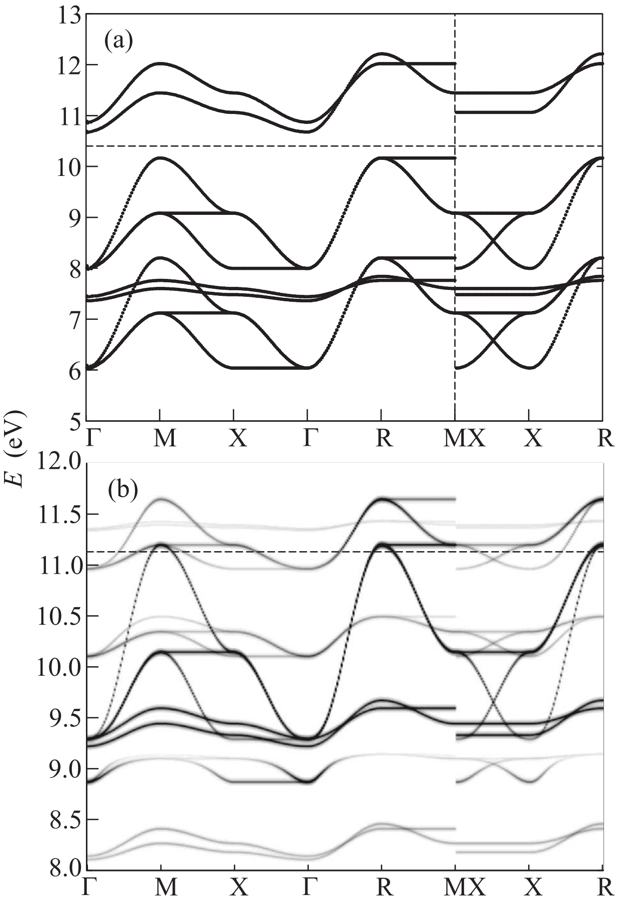

Рис. 2. Квазичастичный спектр при $T = 0$ для LS- (a) и гипотетической (см. текст) HS-фазы (b) кристалла $GdCoO_3$. G(0, 0, 0), M(π, π,0), X(π, 0, 0)/(0, π, 0), R(π, π, π) – симметричные точки зоны Бриллюэна. Пунктирной линией показано положение химического потенциала

лиза и равна 0.01). При $T = 0$ и $\delta = 0$ $GdCoO_3$ является диэлектриком с переносом заряда с шириной диэлектрической щели $E_g \approx 0.5$ эВ (рис. 3a). С ростом температуры квазичастичный спектр определяется термической заселенностью HS-состояния ионов Co^{3+} и, следовательно, величиной спиновой щели Δ_S. В силу температурной зависимости последней диэлектрическая щель E_g в $GdCoO_3$ уменьшается с ростом температуры и исчезает при характерной температуре перехода диэлектрик–металл $T_{\rm IMT} \approx 780$ K [47]. Необходимо отметить, что переход из диэлектрического состояния в металлическое не является в редкоземельных кобальтитах фазовым переходом, диэлектрическая щель не является термодинамическим параметром порядка. Квазичастичная зонная структура для трех температур $T = 0$, 300 и 500 K и $\delta = 0.01$ показана на рис. 3b, d, e. Видно, что внутри диэлектрической щели ниже дна зоны проводимости и выше потолка валентной зоны вблизи химического потенциала возникли некие дополнительные, так называемые внутрищелевые состояния. Увеличение спектрального веса и ширины зоны внутрищелевых состояний с увеличением температуры согласуется с экспериментально наблюдаемым сдвигом пика пропускания и уменьшения окна прозрачности. Для наглядности графики полной плотности состояний вблизи химического потенциала для различных температур $T = 0$, 300 и 500 K (сплошная, штриховая и пунктирная линии, соответственно) в увеличенном масштабе вместе представлены на рис. 3f. Можно заметить, что электронная структура испытывает похожие изменения с увеличением температуры при малых и увеличении кислородной нестехиометрии при низкой температуре (рис. 3c, e).

Кислородная нестехиометрия и термические флуктуации мультиплетности играют существенную роль в формировании электронной структуры кобальтитов и ее температурной зависимости. Зависимость зонной структуры от температуры и наличие внутрищелевых состояний из-за кислородной нестехиометрии являются в данном случае существенно многочастичными эффектами.

Физической причиной возникновения новых состояний и зон является ненулевой вклад от возбужденных многоэлектронных термов в одночастичную плотность состояний, который отсутствует в стехиометричном случае. Как известно, в обычных полупроводниках примесные уровни возникают из-за флуктуаций кристаллического потенциала вблизи дефекта. Как мы видим, “примесно-подобные” уровни могут возникать в коррелированных полупроводниках, рассматриваемых здесь, даже в отсутствии таких флуктуаций. Никаких дефектов в исходной p–d-модели не учитывается. В реальных веществах нестехиометрия, безусловно, приводит к флуктуациям потенциала кристаллической решетки и рассеянию квазичастиц на этих флуктуациях. Таким образом, при расчете конкретных систем этот новый механизм необходимо учитывать наряду с обычным механизмом рассеяния.

Появление внутрищелевых состояний даже при незначительной концентрации кислородных вакансий уменьшает окно прозрачности, формируя узкий пик пропускания (минимум поглощения), и край оптического поглощения до 10 мэВ (рис. 3b, d) в согласии с экспериментом (рис. 1). Из рис. 3 также видно, что основной вклад в плотность состояний дна зоны проводимости и зоны внутрищелевых состояний составляют d-электроны. В то же время проводи-

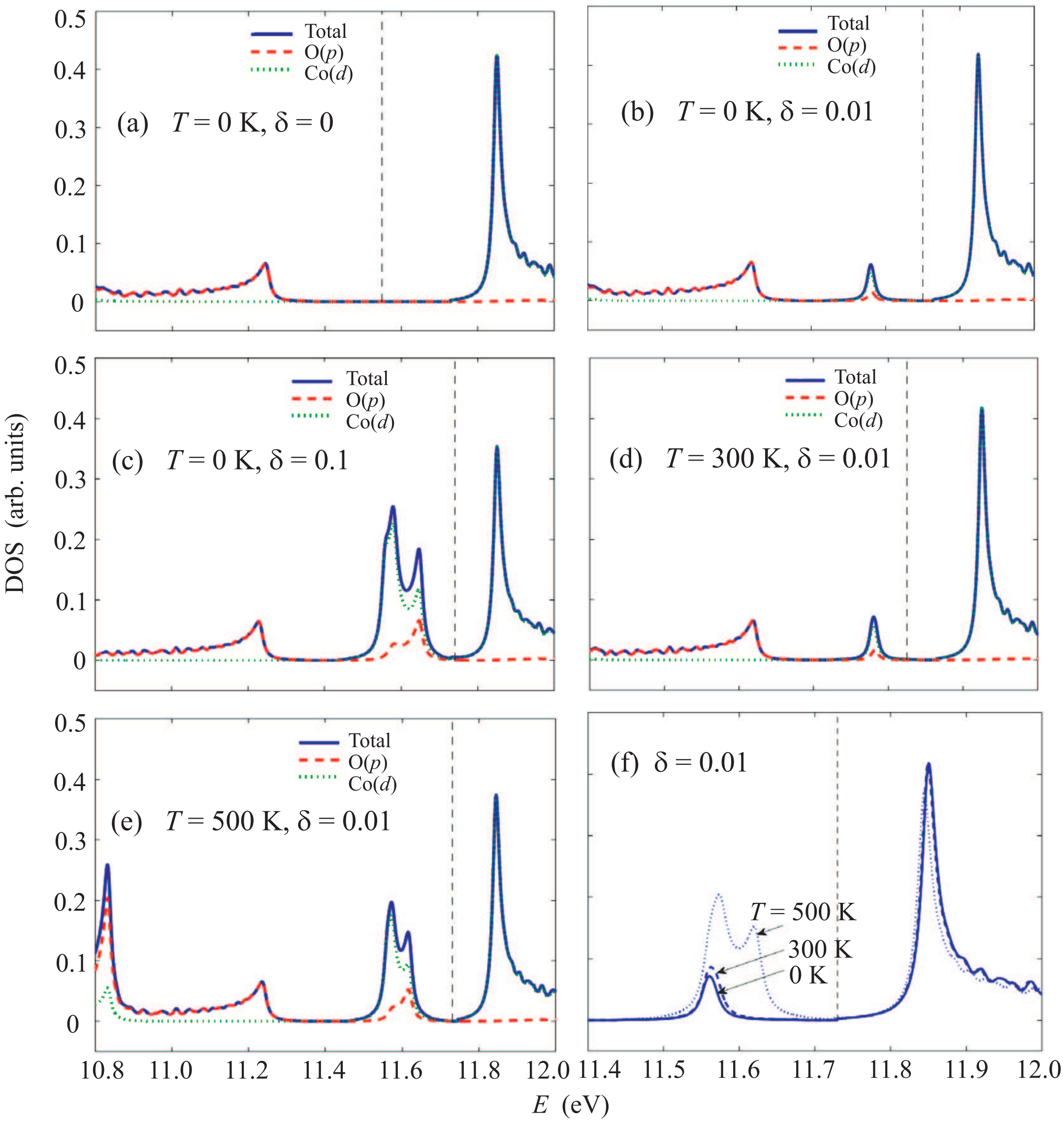

Рис. 3. (Цветной онлайн) Полная и парциальная плотность состояний стехиометричного $GdCoO_3$ при $T = 0$ (a) и нестехиометричного $GdCoO_{3-\delta}$ состава при $T = 0$ (b, c), 300 (d) и 500 K (e), рассчитанная методом LDA + GTB. При $T = 0$ и $\delta = 0$ $GdCoO_3$ является диэлектриком с шириной диэлектрической щели $E_g \approx 0.5$ эВ. При $\delta \neq 0$ ниже зоны проводимости возникают внутрищелевые состояния с температурно-зависимым спектральным весом. Штриховой линией показано положение химического потенциала. Для наглядности графики полной плотности состояний вблизи химического потенциала для различных температур $T = 0$, 300 и 500 K (сплошная, штриховая и пунктирная линии, соответственно) и фиксированной величины $\delta = 0.01$ в увеличенном масштабе вместе представлены на рис. f

мость диэлектриков с переносом заряда обусловлена главным образом p-электронами кислорода, поэтому появление внутрищелевых состояний несущественно влияет на электрическую проводимость. Таким образом, с помощью проведенного расчета и моделирования электронной структуры реального кристалла $GdCoO_3$ с неизбежным отклонением от стехиометрии по кислороду удалось разрешить кажущееся противоречие между данными измерения электрических транспортных и оптических свойств.

Аналогичные результаты были получены авторами работы [56] при исследовании влияния нестехиометрии с неупорядоченным расположением вакансий на электронный спектр рутила в приближении когерентного потенциала (CPA). Показано, что появление кислородных вакансий сопровождается формированием высокоэнергетического вакансионного пика в энергетической щели, что согласуется с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами.

4. Особенности кобальтитов с гетеровалентным замещением. Сложные оксиды $(A'A'')CoO_{3-\delta}$ (A' – лантаноид, A'' – щелочноземельный элемент, δ – индекс кислородной нестехиометрии) со структурой перовскита с замещением редкоземельного иона на щелочноземельный проявляют еще большее многообразие физико-химических свойств [57–63].

Комплексное использование электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции позволило определить условия формирования однофазных редкоземельных замещенных кобальтитов $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = La^{3+} - Yb^{3+}$) и обнаружило комплекс тетрагональных и орторомбических сверхструктур, магнитные и структурные свойства которых определяются видом катиона и дефицитом по кислороду (рис. 12 в дополнительном материале) [64, 65].

Обнаруженные в системах с гетеровалентным замещением магнитные переходы [40], конкуренция антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, сверхпроводимость [66], колоссальное магнетосопротивление [67], высокотемпературный ферромагнетизм [68], зарядовое упорядочение [69], электронное разделение фаз [70, 71], эффекты памяти [72] и образование гигантских поляронов при очень малых концентрациях щелочноземельного элемента [73] нуждаются в адекватном теоретическом описании и экспериментальном подтверждении.

Наиболее изученными составами в настоящее время можно считать соединения лантана [57, 62, 74–82] и празеодима [61, 83–87] с замещением на Sr, Ba или Ca. И хотя количество публикаций достаточно велико, природа ферромагнитного состояния в кобальтитах с гетеровалентным замещением остается предметом дискуссий.

Традиционная точка зрения на возникновение ферромагнетизма заключается в изменении зарядового состояния ионов кобальта, приводящее к положительному обменному взаимодействию между разновалентными ионами в рамках модели "двойного обмена". Замещение части редкоземельных ионов A'^{3+} ионами щелочноземельного металла A'' вызывает появление локализованных дырок. В этом случае свойства системы $A'_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ рассматриваются в рамках смешивания ионных состояний Co^{3+} и Co^{4+} и с ростом концентрации x доля Co^{4+} монотонно растет [88, 89].

Тем не менее, существуют и другие точки зрения на валентность кобальта в этих соединениях. В работе [59] на примере соединения $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ показано, что в результате синтеза при нормальном давлении кислорода удаление каждого кислородного иона понижает локальную координацию ионов переходного металла от октаэдрической до пирамидальной, не изменяя валентности кобальта. Уже при низких температурах ионы Co^{3+} в пирамидальном окружении находятся в магнитоактивном состоянии и образуют систему пар изолированных ионов, связанных в пределах димера антиферромагнитным взаимодействием.

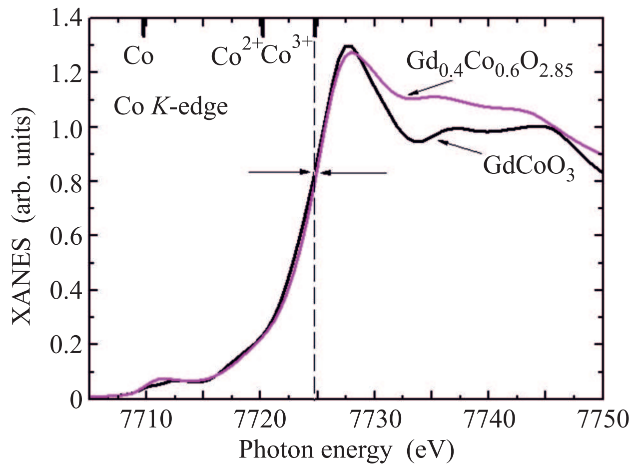

Рис. 4. (Цветной онлайн) Нормализованные XANES спектры на K-крае Co для составов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.0,\ 0.6$)

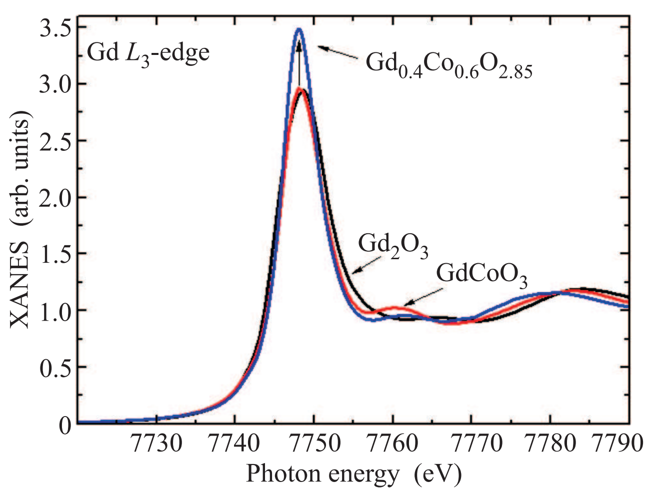

Рис. 5. (Цветной онлайн) XANES спектры на L_3-крае Gd для составов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.0,\ 0.6$) в сравнении со стандартом Gd_2O_3

Методом оптической зонной плавки нами был получен монокристалл $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$, проведены измерения рентгеновской дифракции и спектров рентгеновского поглощения (XANES) на K-крае Co (рис. 4) и L_3-крае Gd в кобальтитах $GdCoO_3$ и $Gd_{0.38}Sr_{0.62}CoO_{2.85}$ (рис. 5) и изучено влияние

Sr-замещения на кристаллическую структуру, электронное и магнитное состояния ионов кобальта [90]. Показано, что введение стронция приводит к увеличению низкосимметричных тетрагональных искажений типа Яна–Теллера.

В качестве стандартов для определения зарядовых состояний иона кобальта были использованы металлический Co и оксиды $Co^{2+}O$ и $Co_2^{3+}O_3$, а в качестве стандарта для определения влияния замещения Sr на локальную структуру Gd – оксид Gd_2O_3. XANES измерения показали, что с ростом содержания Sr^{2+} не происходит значительного смещения K-края поглощения Co, что может свидетельствовать о том, что эффективная валентность Co не меняется (Co^{3+}), при этом интенсивность дипольного $2p$–$5d$-перехода иона Gd^{3+} растет. В системе $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$, вероятно, реализуется такой сценарий дырочного допирования, когда дырки частично локализуются на $2p$-состояниях кислорода, а также становятся носителями заряда (зонный характер). В таком случае Co($3d$)-состояния и, следовательно, эффективная валентность кобальта должна меняться слабо. Структурные искажения, связанные с замещением ионов Gd^{3+} ионами Sr^{2+} (изменения межионных расстояний Gd/Sr–O, Co–O и угла связи Co–O–Co) вызывают изменение степени гибридизации $3d$(Co)–$2p$(O) и $5d$(Gd)–$2p$(O) состояний и приводят к увеличению интенсивностей дипольных $1s-(p-d)$ (Co^{3+}) и $2p$–$5d$ (Gd^{3+}) переходов. Дырки, локализованные в O($2p$)-состояниях, могут обладать магнитным моментом и взаимодействие неспаренных спинов кислорода с кобальтовой подсистемой может давать дополнительный вклад в магнетизм. Возникновение дырок на кислороде в системе $La_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$ экспериментально подтверждено измерением XANES- и XMCD-спектров на K-крае O. Показано, что с ростом x происходит значительный рост интенсивности поглощения и смещение K-края в область меньших энергий (527–529 эВ), вызванное увеличением числа незанятых O($2p$)-состояний [91]. Одновременно происходит увеличение интенсивности XMCD-сигнала, указывая на ненулевой орбитальный момент на кислороде (появление магнитных дырок). Направление магнитного момента на O параллельно магнитному моменту Co. Вопрос о природе дырочных состояний в различных редкоземельных кобальтитах требует дополнительных исследований, в том числе с применением XAS-и XMCD-спектроскопии на K-крае кислорода.

Исследование поликристаллических образцов $Ln_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ показало, что уровень кислородной нестехиометрии существенно влияет на физико-химические свойства соединений. Оценка кислородной нестехиометрии приводится во многих работах [92–94], и целенаправленное изучение ее влияния на свойства кобальтитов встречается достаточно часто [68, 95, 88, 57, 81]. Однако не всегда стабилизация какого-либо магнитного состояния в рассматриваемых кобальтитах зависит только от величины кислородной нестехиометрии. Значительное влияние на свойства некоторых соединений оказывает также упорядочение катионов в A-позициях кристаллической решетки. Это является весьма вероятной причиной того, что при исследовании магнитной восприимчивости соединений $Re_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ результаты разных авторов не всегда согласованы и воспроизводимы. Возможное влияние характера распределения катионов в A-позиции на физические и химические свойства практически не изучено [96]. В работах [97, 98] мы показали, что характер распределения "неактивных" катионов по A-позициям решетки (рис. 6) существенно влияет на свойства

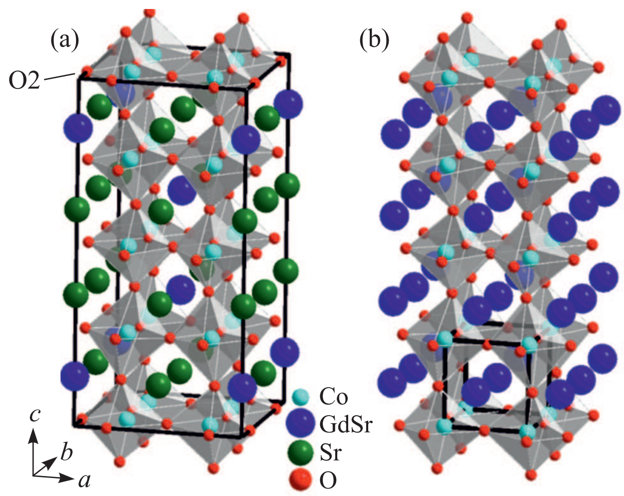

Рис. 6. (Цветной онлайн) Структура упорядоченного по A-позициям (a) и разупорядоченного (b) перовскитов $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$. Черными линиями выделены элементарные ячейки кристаллической решетки. O2 – позиция преимущественной локализации анионных вакансий при комнатной температуре

перовскитов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.5 \le x \le 0.9$) – каталитическая активность монофазных соединений в реакции глубокого окисления метана оказалась существенно выше в случае разупорядоченного (случайного) распределения катионов Gd/Sr, по сравнению с образцом с упорядоченным расположением катионов Gd^{3+} и Sr^{2+} в A-позиции [97].

В работе [99] на примере $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$ нами рассмотрены экспериментальные результаты по магнитной восприимчивости и термодинамическим свойствам, полученные на соединениях, состояние которых (неупорядоченное или упорядоченное) задавалось режимом термообработки и было определено в прецизионных исследованиях их кристаллической структуры. На рис. 7 показаны значительные отличия в температурных зависимостях коэффициента теплового расширения и магнитной восприимчивости (рис. 8, 9) для упорядоченных и разупорядоченных образцов, а рис. 10 демонстрирует изменение поведения коэффициента теплового расширения, связанного большей подвижностью кислородных вакансий в разупорядоченных образцах.

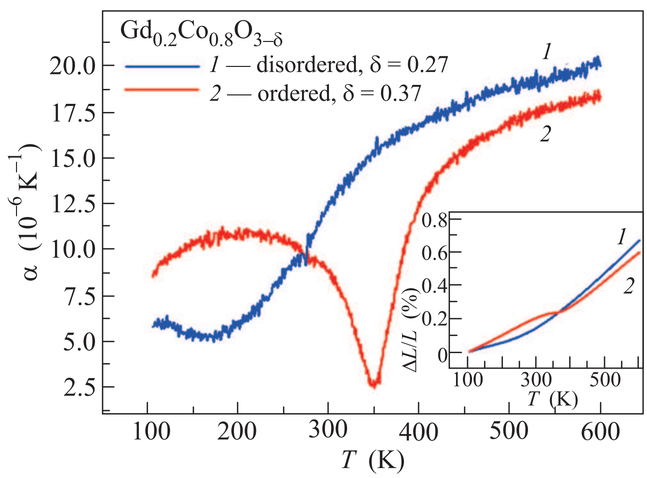

Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения образцов $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$. На вставке показана температурная зависимость деформации $\Delta L/L$

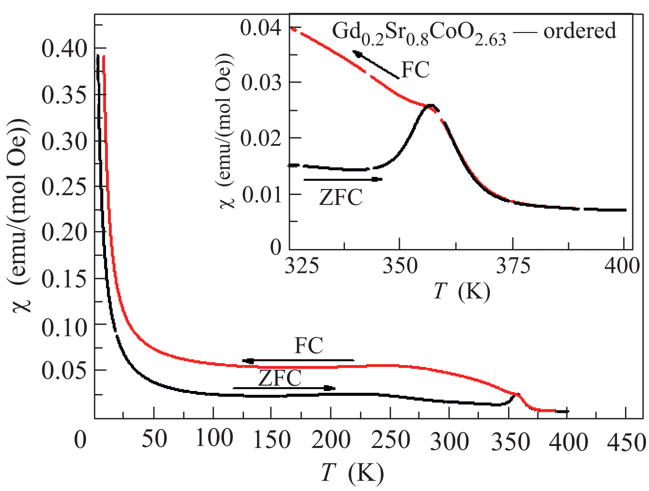

Рис. 8. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости упорядоченного образца $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$, измеренные в режимах FC и ZFC в поле $H = 1$ кЭ. На вставке для наглядности показаны магнитные восприимчивости в диапазоне от 325 до 400 K

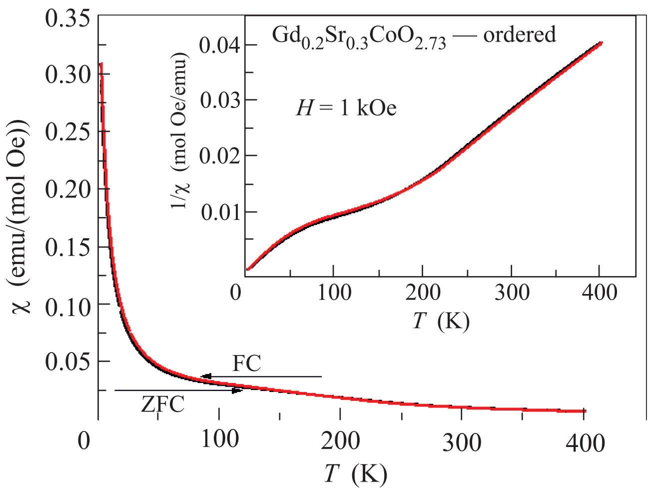

Рис. 9. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости разупорядоченного $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$, измеренные в режимах FC (черная) и ZFC (красная) в поле $H = 1$ кЭ. На вставке – температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости

В работе [100] также отмечается, что частичное замещение в A-подрешетке при неизменном $3d$-катионе (B) в системах $Ln_xM_{1-x}CoO_{3-\delta}$ позволяет стабилизировать термодинамически нестабильные структуры.

5. Заключение. Редкоземельные кобальтиты наряду с купратами и манганитами показывают ряд общих свойств сильно коррелированных электронных систем. Сюда можно отнести, во-первых, сам факт диэлектрического состояния в недопированных кристаллах; во-вторых, сильную зависимость электронной структуры от температуры и допирования, которые для купратов обсуждались достаточно давно [101]. В то же время у кобальтитов имеется уникальная специфика свойств благодаря близости энергий высокоспиновых и низкоспиновых термов, что вызывает заметный вклад термических флуктуаций мультиплетности во все физические свойства: электронные, магнитные, оптические, структурные. Именно комплексные исследования с тщательной характеризацией образцов позволяют получить достаточно неожиданные результаты, как отсутствие изменения валентности кобальта в монокристаллах $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$. Такие результаты ставят новые вопросы о природе проводимости и магнетизма в допированных кобальтитах, исследование которых еще далеко не закончено.

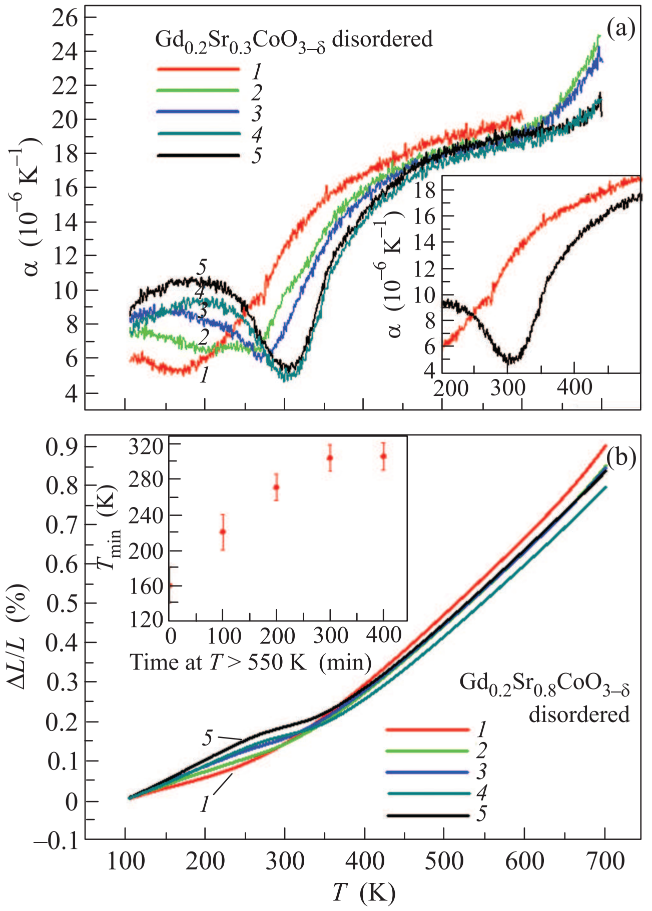

Рис. 10. (Цветной онлайн) Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α (a) и деформации $\Delta L/L$ (b), полученные в результате последовательных циклов нагрев–охлаждение (от 1-го до 5-го) для разупорядоченного $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$. На вставке к рис. a для наглядности показаны результаты первого и последнего циклов. На вставке к рис. b показано влияние времени пребывания образца при температуре выше 550 K на минимумы аномалии в $\alpha(T)$

Авторы благодарят своих коллег по многолетним исследованиям кобальтитов А. Аншица, Н. Перова, Л. Соловьева, С. Верещагина, С. Гаврилкина, В. Воронова, К. Шайхутдинова, А. Рогалева и М.В.Горева за плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (НШ-7559.2016.2, СП-1844.2016.1, СП-938.2015.5), программы УМНИК, Российского фонда фундаментальных исследований (гранты #16-02-00507, 16-02-00098, 16-32-60049 мол-а-дк, 16-32-00206 мол-а), а также совместных проектов РФФИ и Красноярского Краевого Фонда Науки (гранты #16-42-240413, 16-43-240505, 16-42-240470).

---

1. L. Cambi and A. Cagnasso, Attic Accad. Lincei **13**, 809 (1931).
2. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
3. H. Spiering, E. Meissner, H. Koppel, E. W. Muller, and P. Gutlich, Chem. Phys. **68**, 65 (1982).
4. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).
5. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, and V. A. Dudnikov, JMMM **324**, 3584 (2012).
6. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, and P. Woodward, Phys. Rev. B **67**, 140401 (2003).
7. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
8. B. Raveau and Md. M. Seikh, *Cobalt Oxides. From Crystal Chemistry to Physics*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2012).
9. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, 2926 (1996).
10. V. G. Bhide and S. Rajoria, Phys. Rev. B **6**, 1021 (1972).
11. W. C. Koehler and E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids **2**, 100 (1957).
12. P. G. Radaelli and S. W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
13. J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
14. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **155**, 932 (1967).
15. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, Phys. Rev. B **50**, 3025 (1994).
16. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
17. R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate, Phys. Rev. B **51**, 11501 (1995).
18. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, Phys. Rev. B **55**, 4257 (1997).
19. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
20. S. K. Pandey, A. Kumar, S. Patil, V. R. R. Medicherla, R. S. Singh, K. Maiti, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. V. Pimpale, Phys. Rev. B **77**, 045123 (2008).
21. S. K. Pandey, S. Patil, V. R. R. Medicherla, R. S. Singh, and K. Maiti, Phys. Rev. B **77**, 115137 (2008).
22. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
23. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).

24. Z. Ropka and R. J. Radwanski, Physica B **312–313**, 777 (2002).
25. M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, and Y. Tokura, Physica B **281–282**, 510 (2000).
26. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, and Y. S. Reddy, Phys. Rev. B **28**, 1133 (1972).
27. G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield, and D.E. Williams, J. of Physics C: Solid State Physics **21**, 2871 (1988).
28. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **69**, 134409 (2004).
29. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, C. R. Michel, А. Д. Балаев, С. Г. Овчинников, ФТТ **49**, 32 (2007).
30. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol, E. S. Choi, J. Lu, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **79**, 214421 (2009).
31. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **54**, 11022 (1996).
32. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, and T. T. M. Palstra, Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
33. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane and K. Kohn, J. Phys. Soc. Japan **67**, 290 (1998).
34. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B **77**, 094402 (2008).
35. A. Wold and R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1029 (1954).
36. H. L. Yakel, Acta Crystall Ogr. **8**, 394 (1955).
37. A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz, and J. Sivardiere, J. Phys. France **31**, 369 (1970).
38. G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, J. Solid State Chem. **61**, 301 (1986).
39. В. А Дудников, Д. А. Великанов, Н. В. Казак, C. R. Michel, J. Bartolome, A. Arauzo, С. Г. Овчинников, Г. С. Патрин, ФТТ **54**, 74 (2012).
40. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, C. R. Michel, А. Д. Балаев, С. Г. Овчинников, А. Д. Васильев, Н. В. Булина, Е. Б. Панченко, ФТТ **49**, 1427 (2007).
41. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, C. R. Michel, А. Д. Балаев, С. Г. Овчинников, ФТТ **49**, 2027 (2007).
42. K. Knizek, P. Novak, and Z. Jirak, Phys. Rev. B **71**, 054420 (2005).
43. M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, and Y. Tokura, Physica B **259–261**, 902 (1999).
44. F. G. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
45. F. G. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
46. В. А. Дудников, С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, К. Р. Мичел, Г. С. Патрин, Г. Ю. Юркин, ЖЭТФ **141**, 966 (2012).
47. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **88**, 235105 (2013).
48. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, V. A. Dudnikov, S. N. Vereschagin, and N. S. Perov, JMMM **383**, 162 (2015).
49. Р. Ю. Бабкина, К. В. Ламоноваа, С. М. Орела, С. Г. Овчинников, Ю. Г. Пашкевич, Письма в ЖЭТФ **99**, 547 (2014).
50. A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Sato, Phys. Rev. B **93**, 220401 (2016).
51. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, A. A. Kuzubov, V. A. Dudnikov, A. E. Sokolov, V. N. Zabluda, S. B. Naumov, and N. P. Shestakov, Pis'ma v ZhETF **103**, 177 (2016).
52. V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, and G. Kotliar, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
53. S. G. Ovchinnikov, V. A. Gavrichkov, M. M. Korshunov, and E. I. Shneyder, In: *Theoretical Methods for Strongly Correlated Systems*, ed. by A. Avella and F. Mancini, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin (2012), v. 171, p. 143.
54. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **72**, 165104 (2005).
55. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. В. Горячев, ЖЭТФ **118**, 422 (2000).
56. М. А. Коротин, В. М. Зайнуллин, ФТТ **55**, 875 (2013).
57. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, А. В. Никитин, О. С. Мантыцкая, Л. С. Лобановский, В. М. Добрянский, ФТТ **57**, 2354 (2015).
58. И. О. Троянчук, Л. С. Лобановский, С. В. Дубков, Ю. И. Шиляева, М. В. Силибин, С. А. Гаврилов, ФТТ **58**, 285 (2016).
59. Т. Н. Васильчикова, Т. Г. Кузьмова, А. А. Каменев, А. Р. Кауль, А. Н. Васильев, Письма в ЖЭТФ **97**, 38 (2013).
60. А. А. Козловский, В. Ф. Хирный, А. В. Семенов, В. М. Пузиков, ФТТ **53**, 660 (2011).
61. В. В. Сиколенко, В. В. Ефимов, S. Schorr, C. Ritter, И. О. Троянчук, ФТТ **56**, 82 (2014).
62. А. П. Немудрый, О. Н. Королева, Ю. Т. Павлюхин, Известия академии наук, сер. физическая **67**, 951 (2003).
63. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, S. V. Strelsov, A. V. Kalinov, T. G. Kuzmova, A. A. Kamenev, A. R. Kaul, D. I. Khomskii, and K. I. Kugel, JETP **118**, 266 (2014).
64. M. James, L. Morales, and K. Wallwork, Physica B **385-386**, 199 (2006).
65. M. James, T. Tedesco, D. J. Cassidy, and R. L. Withers, Materials Research Bulletin **40**, 990 (2005).
66. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
67. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2003).

68. W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi, and M. Karppinen, Phys. Rev. B **72**, 104408 (2005).
69. Y. Moritomo, M. Takeo, X.J. Liu, T. Akimoto, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **58**, 13334 (1998).
70. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz, S.-H. Lee, Y. Qiu, P.J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J.F. Mitchell, J.R.D. Copley, J.L. Sarrao, and Y. Moritomo, Phys. Rev. Lett. **96**, 027201 (2006).
71. J. Wu, H. Zheng, J.F. Mitchell, and C. Leighton, Phys. Rev. B **73**, 020404 (2006).
72. V.P.S. Awana, J. Nakamura, M. Karppinen, H. Yamauchi, and S.K. Malik, JMMM **250**, 6 (2002).
73. A. Podlesnyak, M. Russina, A. Furrer, A. Alfonsov, E. Vavilova, V. Kataev, B. Buchner, Th. Strassle, E. Pomjakushina, K. Conder, and D.I. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **101**, 247603 (2008).
74. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinskya, M. V. Bushinskya, V. Sikolenkobc, V. Efimovc, and A. Cervellinod, Pis'ma v ZhETF **93**, 154 (2011).
75. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, A. V. Nikitin, L. S. Lobanovsky, A. M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, and D. V. Sheptyakov, J. Applied Phys. **113**, 053909 (2013).
76. J. Mastin, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, Chem. Mater. **18**, 1680 (2006).
77. D. Fuchs, M. Merz, P. Nagel, R. Schneider, S. Schuppler, and H. von Lohneysen, PRL **111**, 257203 (2013).
78. R. X. Smith, M. J. R. Hoch, W. G. Moulton, P. L. Kuhns, A.P. Reyes, G.S. Boebinger, H. Zheng, and J.F. Mitchell, Phys. Rev. B **86**, 054428 (2012).
79. R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S. S. Saxena, M. Ellerby, D. I. Khomskii, H. Micklitz, T. Lorenz, and M. M. Abd-Elmeguid, Phys. Rev. B **69**, 140403(R) (2004).
80. R. Ganguly, M. Hervieu, N. Nguyen, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10911 (2001).
81. J. Pietosa, A. Wisniewski, R. Puzniak, I. Fita, M. Wojcik, W. Paszkowicz, R. Minikayev, J. Nowak, Ch. Lathe, S. Kolesnik, and B. Dabrowski, Phys. Rev. B **79**, 214418 (2009).
82. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, В. И. Воронин, В. П. Глазков, Б. Н. Савенко, ФТТ **48**, 90 (2006).
83. K. Yoshi, M. Mizumaki, Y. Saitoh, and A. Nakamura, J. Solid State Chem. **152**, 577 (2000).
84. K. Yoshii and A. Nakamura, Physica B **281–282**, 514 (2000).
85. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот, Д. Г. Войцехович, В. М. Добрянский, Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
86. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Д. В. Карпинский, И. О. Троянчук, В. Ю. Помякушин, Д. В. Шептяков, Письма в ЖЭТФ **88**, 608 (2008).
87. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, В. Ю. Помякушин, Е. В. Помякушина, Д. В. Шептяков, И. О. Троянчук, Письма в ЖЭТФ **93**, 293 (2011).
88. R.P. Haggerty and R. Seshadri, J. of Physics: Condensed Matter **16**, 6477 (2004).
89. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Н. В. Терешко, Д. В. Карпинский, В. Ефимов, В. Сиколенко, П. Хенри, ЖЭТФ **139**, 957 (2011).
90. М. С. Платунов, В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, Л. А. Соловьев, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин, П. В. Дороватовский, С. Н. Верещагин, К. А. Шайхутдинов, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 214 (2016).
91. S. Medling, Y. Lee, H. Zheng, J.F. Mitchell, J.W. Freeland, B.N. Harmon, and F. Bridges, Phys. Rev. Lett. **109**, 157204 (2012).
92. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, and D. M. Tobbens, Eur. Phys. J. B **86**, 435 (2013).
93. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, A. N. Chobot, C. Ritter, V. Efimov, V. Sikolenko, and A. L. Kholkin, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 316004 (2013).
94. D. J. Goossens, K. F. Wilson, M. James, A. J. Studer, and X. L. Wang, Phys. Rev. B **69**, 134411 (2004).
95. H.W. Brinks, H. Fjellvag, A. Kjekshus, and B.C. Hauback, J. Solid State Chem. **147**, 464 (1999).
96. M.C. Knapp and P.M. Woodward, J. Solid State Chemistry **179**, 1076 (2006).
97. S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, E. V. Rabchevskii, V. A. Dudnikov, S. G. Ovchinnikov, and A. G. Anshits, Chem. Commun. **50**, 6112 (2014).
98. С. Верещагин, Л. Соловьев, Е. Рабчевский, А. Аншиц, Кинетика и Катализ **56**, 1 (2015).
99. V. A. Dudnikov, Yu. S. Orlov, S. Yu. Gavrilkin, M. V. Gorev, S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, N. S. Perov, and S. G. Ovchinnikov, J. Phys. Chem. C **120**, 13443 (2016).
100. V. A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, N. E. Volkova, A. S. Urusov, T. V. Aksenova, and E. Kiselev, Chimica Techno Acta **2**, 273 (2015).
101. С. Г. Овчинников, УФН **167**, 1043 (1997).