

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ В КОБАЛЬТОВОЙ ПОДСИСТЕМЕ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТАХ $R\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($R = \text{Dy–Er, Yb, Y}$; $M = \text{Al, Zn}$)

З. А. Казей^{a*}, В. В. Снегирев^a, Л. П. Козеева^b, М. Ю. Каменева^b

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

^b Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 2 июля 2015 г.

Проведены экспериментальные исследования структурных и упругих характеристик редкоземельных кобальтитов сложного состава $R\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($R = \text{Dy–Er, Yb, Y}$), в которых ионы Co замещены диамагнитными ионами Al или Zn . Обнаружено, что небольшие замещения ионов Co^{3+} ионами Al^{3+} в системе $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5$) быстро уменьшают и размывают аномалии модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ в области структурного фазового перехода и увеличивают при этом гистерезис. Для чистых редкоземельных кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($R = \text{Dy–Er, Y}$) обнаружена корреляция между искажением структуры при комнатной температуре и гистерезисом на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в области температур (80–280) К. В замещенных Zn кобальтитах $R\text{BaCoZn}_3\text{O}_7$ пропадают гистерезис и аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$, а также максимумы поглощения при низких температурах. Это свидетельствует о подавлении структурного и магнитного переходов в замещенных Zn образцах и сохранении только ближних корреляций параметров порядка.

DOI: 10.7868/S0044451016010144

1. ВВЕДЕНИЕ

Окисные соединения кобальта с различными кристаллическими структурами являются объектами интенсивных исследований благодаря сочетанию необычных обнаруживаемых явлений и характеристик, а также в силу возможностей их практического применения (твердые окисные элементы питания, материалы для электродов батарей, пары p -типа для термоэлектрических генераторов). Это связано в значительной степени со способностью катионов кобальта принимать различное спиновое и зарядовое состояние. Особый интерес представляют соединения, для которых магнитная решетка ионов кобальта фрустрирована. Кобальтиты $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (далее структура «114», R — редкоземельный ион или Y) с катионами $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в высокоспиновом состоянии в тетраэдрах CoO_4 обнаруживают оче-

видные магнитные фрустрации. Ионы кобальта занимают в структуре исключительно тетраэдрическую координацию и присутствуют в двух зарядовых состояниях, Co^{3+} и Co^{2+} , в соотношении 1:3. Таким образом, переходный элемент в этих соединениях обнаруживает смешанную валентность $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, что приводит, наряду с фрустрациями, к необычным магнитным и электронным транспортным свойствам.

Кристаллическая структура редкоземельных кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ пространственной группой [1–3] или тригональной группой $P31c$ [4, 5], являющейся подгруппой группы $P6_3mc$. Гексагональная структура $P6_3mc$ образована тетраэдрами CoO_4 , объединенными общими углами, в которой катионы R и Ba занимают соответственно октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 образуют два вида слоев, треугольные (Т) и слои Кагоме (К), которые упакованы поочередно вдоль оси c . Двумерная решетка Кагоме, состоящая из треугольников, соединен-

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

ных углами, хорошо известна как структурная топология, приводящая к геометрической фрустрации. Неоднозначность пространственной группы (гексагональной $R\bar{6}_3mc$ для $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ [1] или тригональной $R\bar{3}1c$ для YBaCo_4O_7 , $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ [5]) не играет принципиальной роли для большинства физических характеристик.

Наиболее изученным в этом семействе является соединение с Y. Исследование нейтронной дифракции Y-кобальтита показывает, что ниже $T_s = 313$ К он испытывает структурный переход от тригональной $R\bar{3}1c$ к ромбической $Pbn2_1$ структуре ($a \approx a_h$, $b \approx \sqrt{3}a_h$). Таким образом, ниже $T = 313$ К геометрические фрустрации в YBaCo_4O_7 снимаются за счет структурного перехода первого рода. При этом ниже T_s появляется диффузное магнитное рассеяние за счет ближнего магнитного порядка, который постепенно переходит в трехмерное антиферромагнитное упорядочение ниже $T_N = 110$ К [6]. Для других редкоземельных кобальтитов структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, сопровождаемого аномалиями магнитных и транспортных свойств. Критическая температура структурного перехода T_s монотонно понижается при уменьшении радиуса редкоземельного иона от $T = 313$ К для Y-соединения до $T = 165$ К для Lu-соединения [7–9]. Структурный фазовый переход «типа смещения» состоит в относительном повороте в кристаллической решетке единичных жестких полиэдров без их искажения [4] и описывается в рамках RUM-модели (“rigid unit mode”) [10, 11]. Для низкотемпературной фазы различными авторами была определена орторомбическая $Pbn2_1$ - или моноклинная Cs -симметрия, первая из которых имеет место для большинства соединений семейства [5]. Величина ромбического искажения невелика и для Yb-кобальтита составляет, например, $(a - b/\sqrt{3})/a = -6.1 \cdot 10^{-3}$ [4]. Искажение структуры при фазовом переходе в редкоземельных кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме, которые имеют место при $T_N < T_s$ [8, 12].

Семейство редкоземельных кобальтитов, для которого решающую роль в формировании необычных основных магнитных состояний играют геометрические фрустрации, интенсивно исследуется в последнее десятилетие [13–16]. Структурные и магнитные фазовые переходы в незамещенных редкоземельных кобальтитах исследовались различными методами, главным образом магнитными и калориметрическими [8]. Много работ посвящено исследованию приро-

ды и особенностей различных транспортных свойств в этих системах с переменной валентностью [17, 18]. Отметим, однако, что часто аномалии термодинамических свойств при фазовых переходах слабо выражены на фоне других вкладов (например, магнитный вклад в теплоемкость на фоне фононного) и не позволяют надежно исследовать влияние на фазовые переходы различных факторов. По этой причине, по-видимому, практически не исследовано влияние на фазовые переходы и метастабильные состояния в семействе редкоземельных кобальтитов различных замещений в кобальтовой подсистеме и таких факторов, как термоциклирование, ультразвук, давление и др.

Нами были выявлены закономерности упругих свойств серии редкоземельных кобальтитов в области структурных и магнитных фазовых переходов [19, 20], и в частности обнаружено, что величина скачка модуля Юнга при структурном переходе значительно меняется при движении по редкоземельному ряду от иона Lu к иону Er.

Высокая чувствительность магнитных фрустраций к искажению структуры способствовала исследованиям влияния замещения ионов кобальта и/или редкоземельного иона различными катионами на фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах, а также на их магнитные и транспортные свойства [7, 21]. Сильное влияние на структурный переход оказывает небольшое замещение ионов кобальта на двухвалентный (Zn^{2+}) или трехвалентный (Al^{3+} , Ga^{3+}) катионы [21]. При этом малые уровни замещения трехвалентными ионами Al^{3+} подавляют переход, тогда как малые уровни замещения двухвалентными ионами Zn^{2+} уменьшают температуру перехода T_s , но заметно не размывают.

В настоящей работе исследуется влияние разбавления в Co-подсистеме на фазовые переходы, а также на структурные и упругие характеристики редкоземельных кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Dy-Er, Yb, Y}$; $\text{M} = \text{Al, Zn}$), в которых магнитные ионы Co замещены на диамагнитные ионы Al и Zn.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $\text{R}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Dy-Er, Yb, Y}$; $\text{M} = \text{Al, Zn}$), синтезированных

ных по керамической технологии с многократным обжигом на воздухе. Для твердофазного синтеза использовались предварительно отожженные оксиды R_2O_3 (ос. ч.), Co_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO (ч. д. а.), $BaCO_3$ (ос. ч.). Стехиометрическая смесь исходных компонентов тщательно перетиралась в агатовой ступке с использованием ацетона, загружалась в корундовый тигель, уплотнялась и помещалась в печь с омическим нагревом. Отжиг проводился многоступенчато при температурах от $T_1 = 850^\circ C$ до $T_2 = 1050^\circ C$ с шагом $\Delta T = 50^\circ C$ по 20 ч при каждой температуре с промежуточным перетиранием. На окончательном этапе порошок прессовался в таблетки и отжигался при $T = 1100^\circ C$ в течение 50–70 ч, после чего охлаждался в выключенной печи до комнатной температуры. Содержание кислорода в керамиках после такого отжига было близко к 7.0. Плотность керамических образцов составляла (75–80)% от рентгеновской. Керамическая технология позволяет получить составы с небольшим контролируемым замещением ионов Co на ионы Al или Zn.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс» на CoK_α -излучении без монохроматора. Все линии на рентгенограммах исследуемых образцов $RBaCo_{4-x}M_xO_7$ ($R = Dy-Er$, Y ; $M = Al, Zn$) при комнатной температуре индиферировались в рамках тригональной или слабоискаженной тригональной структуры. Некоторые образцы содержали небольшое количество (до 3%) оксида редкоземельного элемента (см. слабую линию при $2\theta = 69.4^\circ$ для Yb-кобальтита с $x = 0.5$ на рис. 1). Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов 18° – 120° с использованием программы Full_Prof позволил определить значения параметров a_h и c_h элементарной ячейки (здесь и далее используются обозначения для гексагональной ячейки) и их изменение при различном замещении.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте около 110 кГц в интервале температур (80–300) К. В автоматизированной установке в качестве задающего генератора использовался Agilent 33120A, в качестве регистрирующего устройства — цифровой осциллограф Tektronix TDS 1002 с дополнительным усилителем SR 560. Температура измерялась и контролировалась с помощью температурного контроллера Lakeshore 331 с точностью ± 0.03 К. Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а темпе-

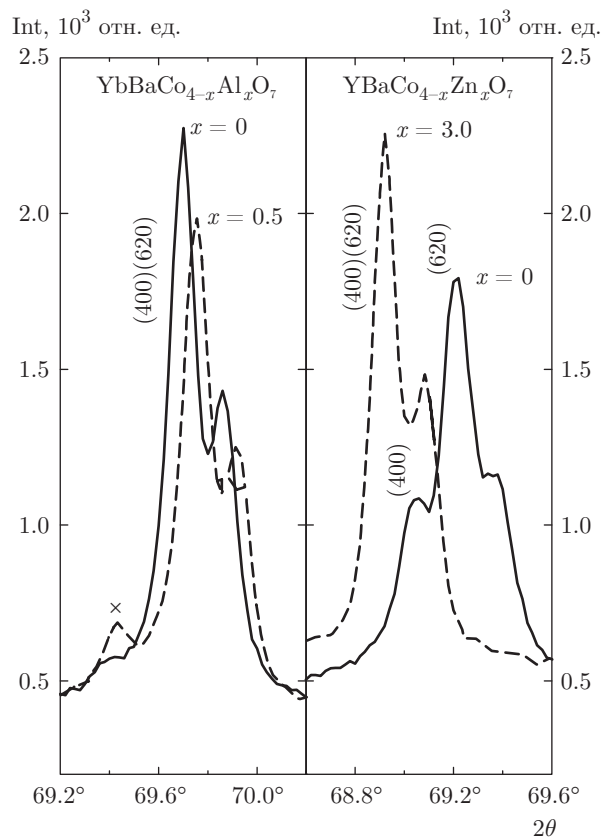


Рис. 1. Дифракционный пик $\{(400) + (620)\}$ при $T_{room} = 295$ К для чистого ($x = 0$) и замещенного Yb- ($M = Al$, слева) и Y- ($M = Zn$, справа) кобальтитов $RBaCo_{4-x}M_xO_7$

ратурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Управление экспериментом и первичная обработка проводились на стандартном IBM-совместимом компьютере с интерфейсом IEEE-488 с использованием оригинального программного обеспечения. При измерениях для каждой температуры снималась амплитудно-частотная характеристика $A(f)$ в области резонанса и методом математической обработки получалась сглаженная кривая $A_{sm}(f)$, из которой определялись амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса. При этом ширина окна Δf при сглаживании варьировалась в зависимости от качества исходных кривых $A(f)$. Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса позволяли определять изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Система $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$)

Влияние разбавления в Co-подсистеме немагнитными трехвалентными ионами на структурный фазовый переход исследовалось на примере Yb-кобальтита, для которого аномалия модуля Юнга при переходе максимальна. В системе $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$, в которой ионы Co^{3+} частично замещены ионами Al^{3+} , при замещении меняются параметры элементарной ячейки, а также соотношение между ионами $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, так как ионы Al^{3+} замещают ионы Co^{3+} . Сравнение рентгенограмм чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 0.5$) соединений этой системы при комнатной температуре показывает, что параметры решетки a_h и c_h при замещении уменьшаются в соответствии с уменьшением радиуса иона Al^{3+} по сравнению с ионным радиусом Co^{3+} . Полуширина линий на рентгенограмме при таком замещении несколько увеличивается (рис. 1), что свидетельствует о возникновении локальных деформаций и неоднородностей параметров решетки. Эти локальные деформации, по-видимому, препятствуют возникновению структурного фазового перехода, который состоит в согласованном повороте жестких локальных полиэдров. Исследование упругих свойств подтверждает эти выводы.

На рис. 2 приведены температурные зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$, $E_0 = E(T = 280 \text{ K})$) для системы $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$. Для удобства сравнения зависимости $\Delta E(T)/E_0$ для всех образцов нормированы на значение E_0 при $T = 280 \text{ K}$ в начале температурных измерений. Структурный фазовый переход в редкоземельных кобальтитах, как было установлено ранее, сопровождается смягчением (уменьшением) модуля Юнга при понижении температуры, которое начинается значительно выше T_s [19]. Это хорошо видно на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ для образца с $x = 0$ на рис. 2. Смягчение модуля Юнга для $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ при понижении температуры достигает максимальной величины $\Delta E(T)/E_0 \approx 8 \cdot 10^{-2}$ при $T_{min} \sim 175 \text{ K}$, сопровождается резким обратным скачком и дальнейшим ростом.

Температура T_s структурного фазового перехода надежнее определяется по производной $(1/E_0)(dE(T)/dT)$ (рис. 3), минимум которой соответствует скачку на зависимости $\Delta E(T)/E_0$. При нагреве и охлаждении для $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ в области фазового перехода наблюдается значительный

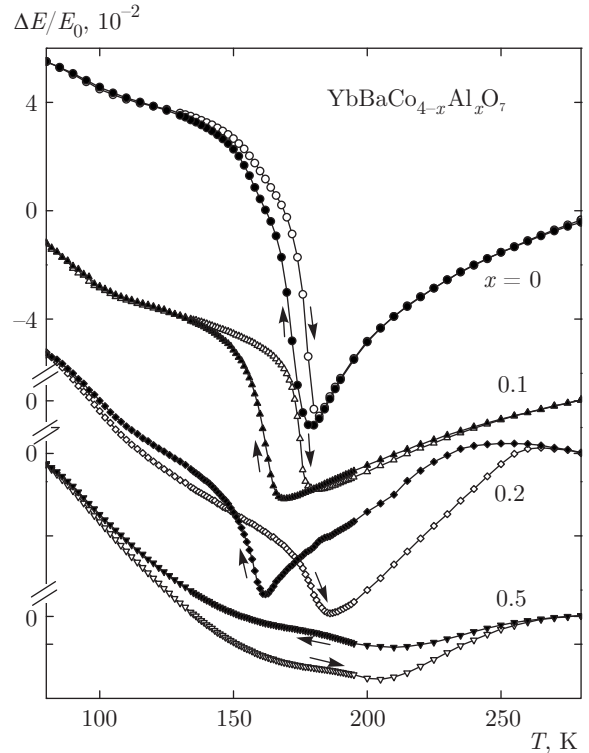


Рис. 2. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ для системы $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ от температуры при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного фазового перехода. Кривые для различных x смещены по вертикальной оси на произвольную величину

гистерезис, ширина которого по температуре составляет порядка $\Delta T = T_{su} - T_{sd} = 10 \text{ K}$, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода.

При небольшом замещении ионов Co^{3+} ионами Al^{3+} аномалии модуля Юнга системы $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ в области структурного фазового перехода быстро уменьшаются и размываются. Так, при замещении $x = 0.1$ смягчение и, соответственно, скачок уменьшаются почти в два раза. Гистерезис при этом увеличивается так, что понижается температура T_{sd} устойчивости высокотемпературной фазы и практически не меняется температура T_{su} устойчивости низкотемпературной фазы. Эти эффекты проявляются еще сильнее при замещении $x = 0.2$. При замещении $x = 0.5$ аномалии модуля Юнга сильно размываются, так что о температурах T_{su} и T_{sd} становится трудно судить. Только заметный гистерезис в широкой области температур может свидетельствовать о «следах» структурного перехода типа ближнего порядка для этого образца. Из серии кривых $(1/E_0)dE/dT$

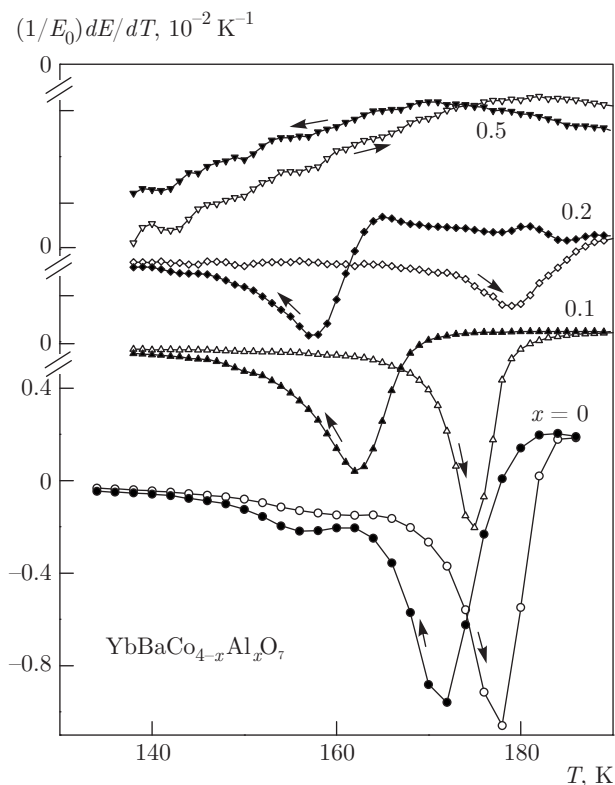


Рис. 3. Зависимость производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ от температуры для системы $YbBaCo_{4-x}Al_xO_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного фазового перехода. Кривые для различных x смещены по вертикальной оси на произвольную величину

также видно, что с ростом замещения температура T_{sd} уменьшается, тогда как верхняя температура перехода T_{su} почти не меняется. Быстрое подавление структурного перехода при малых уровнях замещения ионов Co^{3+} ионами Al^{3+} наблюдалось ранее на температурных зависимостях термоэда системы $YbBaCo_{4-x}Al_xO_7$ [21].

Коэффициент внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для системы $YbBaCo_{4-x}Al_xO_7$ обнаруживает характерное изменение при замещении (рис. 4). Для чистого Yb -кобальтита внутреннее трение имеет два сильных максимума поглощения в исследованной области температур, причем высокотемпературный максимум в области структурного перехода имеет двойную структуру и заметный гистерезис. Сильный максимум при $T_{max} \sim 100$ К, который начинает резко нарастать ниже температуры $T \sim 110$ К, близкой к температуре магнитного упорядочения Co -подсистемы, наблюдается также для всех чистых кобальтитов с ионами Lu - Dy , Y . Величина этого максимума меняется от $5 \cdot 10^{-3}$ для Y -кобальтита до $8 \cdot 10^{-3}$

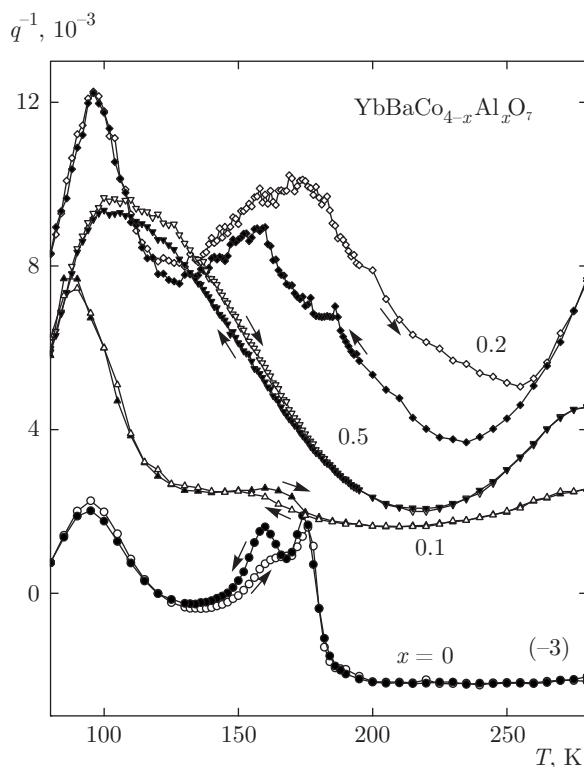


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} для системы $YbBaCo_{4-x}Al_xO_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного фазового перехода. Кривая для $x = 0$ смещена по вертикальной оси на указанную величину

для Er -кобальтита. Для редкоземельных кобальтитов с более низкими T_s , таких как Yb - и Lu -кобальтиты, сильный максимум $q^{-1}(T)$ в области структурного перехода обнаруживает двойную структуру, что может быть связано с релаксацией структурных доменов [19].

При замещении ионов Co^{3+} на Al^{3+} максимум поглощения в области T_N растет по величине и уширяется, тогда как максимум поглощения в области T_s обнаруживает немонотонную зависимость от концентрации ионов Al^{3+} : сначала для $x = 0.1$ он размывается и уменьшается, а затем начинает расти и сливается с первым максимумом в один широкий для $x = 0.5$. Последнее может быть связано с увеличением неоднородности в образце при увеличении x . Отметим также, что уменьшение амплитуды звуковой волны на порядок в наших экспериментах не приводит к заметным изменениям зависимостей $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ для системы $YbBaCo_{4-x}Al_xO_7$ в исследуемой области температур.

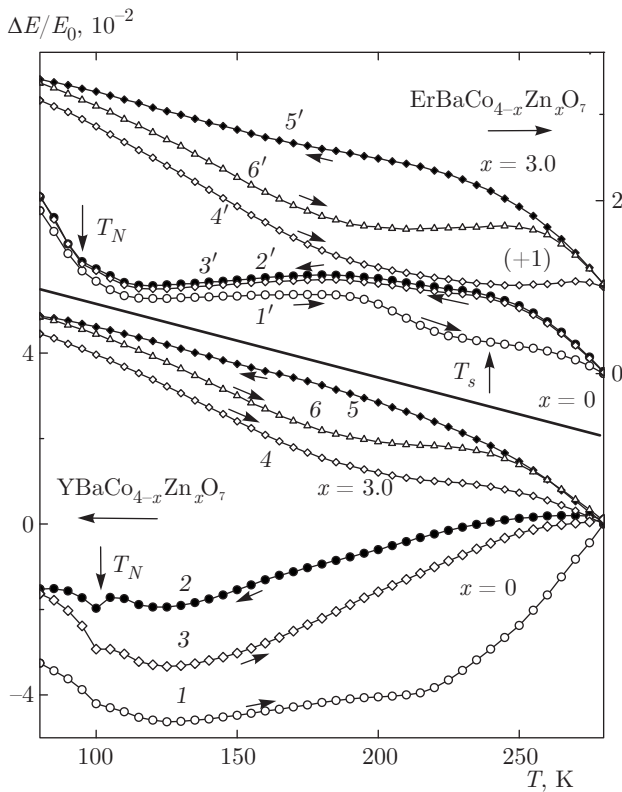


Рис. 5. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ от температуры для чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Y- (левая ось) и Er- (правая ось) кобальтитов $RBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые 1, 2, 3 (4, 5, 6) и 1', 2', 3' (4', 5', 6') измерены при последовательном термоциклировании состояния, полученного закалкой от комнатной температуры. Кривые 4', 5', 6' для замещенного Er-кобальтита смещены по вертикальной оси на указанную величину

3.2. Система $RBaCoZn_3O_7$ ($R = Dy-Er, Y$)

Структурный и магнитный фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах, как уже отмечалось, обуславливают смягчение модуля Юнга при понижении температуры (или уменьшении температурного хода на кривой $\Delta E(T)/E_0$ за счет отрицательного вклада), которое начинается значительно выше температуры фазового перехода [19, 20]. Таким образом, наличие смягчения на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при понижении температуры свидетельствует о фазовом переходе, или, по крайней мере, о формировании ближнего порядка параметра перехода. Кроме того, структурный переход сопровождается значительным гистерезисом вблизи T_s , величина которого зависит от предыстории.

Исследования чистых редкоземельных кобальтитов с редкоземельными ионами $R = Er-Dy, Y$ обнаруживают корреляцию между искажением структуры при комнатной температуре (для Er-кобальтита чуть ниже комнатной температуры) и гистерезисом на зависимости $\Delta E(T)/E_0$. Это видно для чистого Y-кобальтита с $x = 0$, у которого $T_s > T_{room}$ (рис. 5, левая ось), а также для чистого Er-кобальтита в области температуры $T_s = 240$ К (рис. 5, правая ось). Номера кривых на рисунках соответствуют последовательности температурных циклов в серии измерений, причем серия, начинающаяся с низких температур, соответствует быстро охлажденному (закаленному) состоянию образца.

Зависимость $\Delta E(T)/E_0$ для Y-кобальтита, быстро охлажденного от комнатной температуры до температуры жидкого азота (закалка, кривая 1), и медленно охлажденного образца (кривая 3; обе кривые измерены при нагреве образца) заметно различаются. При повышении температуры от 80 К разница между этими состояниями сохраняется вплоть до $T \approx 200$ К, а выше этой температуры закаленное состояние резко приближается к более равновесному, полученному при медленном охлаждении (ср. кривые 1 и 3). Кривые $\Delta E(T)/E_0$, полученные при медленном охлаждении (кривая 2) и медленном нагреве (кривая 3), также обнаруживают различие, которое постепенно уменьшается при последующих термоциклированиях. Качественно похожее поведение демонстрируют зависимости, полученные на более высокой частоте $f = 330$ кГц.

Одной из причин гистерезиса на кривой $\Delta E(T)/E_0$ может быть, на наш взгляд, различное доменное состояние образца ниже T_s при термоциклировании. Структурные домены, возникающие ниже T_s (или неупорядоченные локальные искажения выше T_s), оказывают сильное влияние на упругие свойства вблизи структурного фазового перехода. Под действием механических напряжений, обусловленных звуковой волной, происходит перестройка доменной структуры, что должно приводить к отклонению от статистического распределения ромбических осей a, b в поликристаллическом образце и, соответственно, к дополнительным вкладам в модуль Юнга и поглощение звука.

Таким образом, наличие значительного гистерезиса свидетельствует о существовании структурных доменов/структурного перехода или неупорядоченных локальных искажений. Действительно, наблюдается корреляция между искажением структуры при комнатной температуре и гистерезисом в области

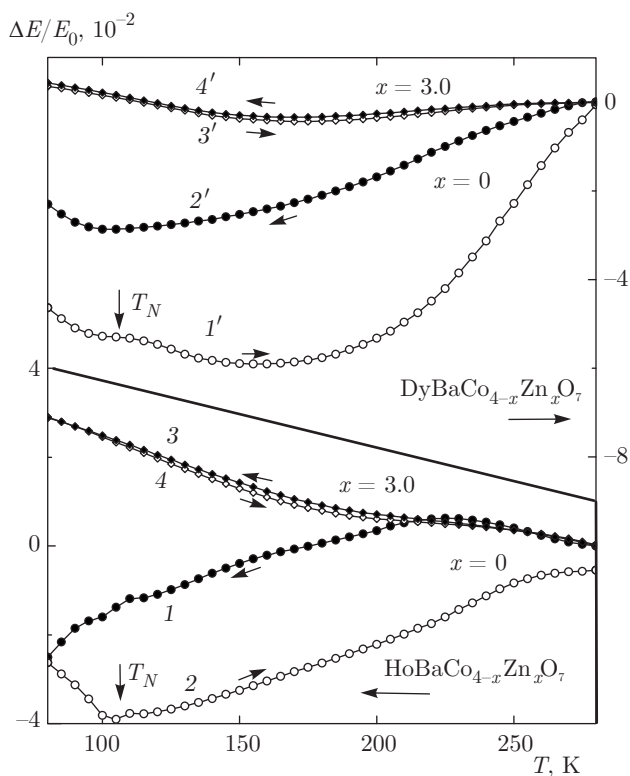


Рис. 6. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ от температуры для чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Ho- (левая ось) и Dy- (правая ось) кобальтитов $\text{RBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые 1, 2 (3, 4) и 1', 2' (3', 4') измерены при последовательном термоциклировании

ти температур 80–280 К, а также, как будет показано далее, величиной упругой аномалии при магнитном упорядочении. Для стехиометрического (соответствующего значению кислорода 7.0) Y-кобальтита с $x = 0$ кристаллическая структура при комнатной температуре обнаруживает ромбические искажения и на кривой $\Delta E(T)/E_0$ наблюдаются значительный гистерезис и резкая аномалия при T_N .

Типичные рефлексы $\{(400) + (260)\}$, чувствительные к ромбическим искажениям тригональной структуры, показаны на рис. 1 для чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Y-кобальтитов (индексы приведены в ромбической установке, для которой $a = a_h, b \approx \sqrt{3}b_h, c = c_h$). Расщепление рефлексов для чистого Y-кобальтита соответствует искажению структуры $\Delta a/a = (a - b/\sqrt{3})/a \approx 3 \cdot 10^{-3}$. В замещенном Y-кобальтита с $x = 3.0$, для которого рефлекс $\{(400) + (260)\}$ соответствует простому дублету $K_{\alpha 1, \alpha 2}$, структура при комнатной температуре остается тригональной. Смещение дифракци-

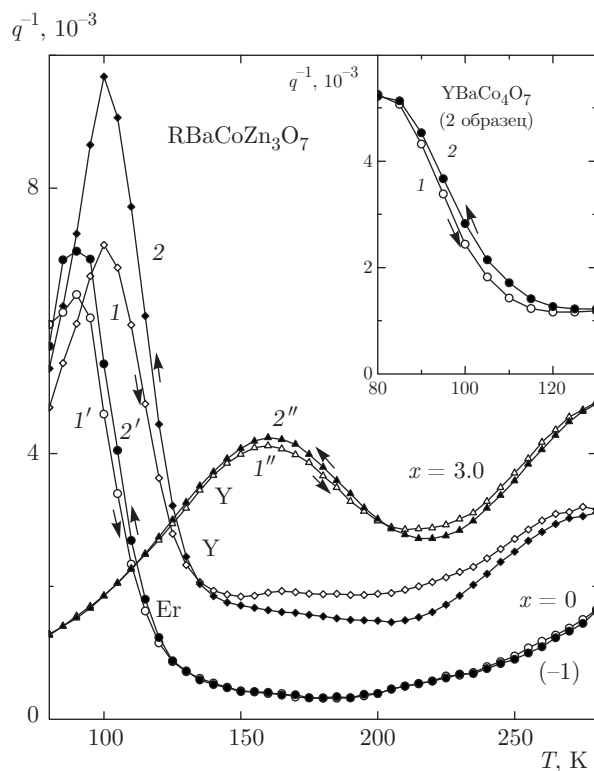


Рис. 7. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} для чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Y- и Eᵣ-кобальтитов $\text{RBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые 1, 2 (1'', 2'') и 1', 2', измеренные при последовательном термоциклировании закаленного состояния, соответствуют кривым на рис. 5. Кривые 1', 2' для Eᵣ-кобальтита смещены по вертикальной оси на указанную величину. На вставке приведены зависимости $q^{-1}(T)$ для неискаженного (нестехиометрического) Y-кобальтита из работы [20]

онного пика для образца с $x = 3.0$ отражает увеличение параметра решетки при замещении. Величины искажения для чистых Ho- и Y-кобальтитов сравнимы по величине и поведение модуля Юнга в них очень похоже (рис. 5). Исключение составляет чистый Dy-кобальтит, для которого гистерезис достигает значительной величины $\Delta E(T)/E_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ (рис. 6), хотя заметного искажения структуры не обнаружено. Мы полагаем, что это может быть обусловлено отклонением содержания кислорода от стехиометрического значения для исследуемого образца Dy-кобальтита.

Для замещенного Y-кобальтита с $x = 3.0$ структура при комнатной температуре тригональная и величина гистерезиса уменьшается в несколько раз. Интересно, что к такому же эффекту приводит отклонение содержания кислорода от стехиомет-

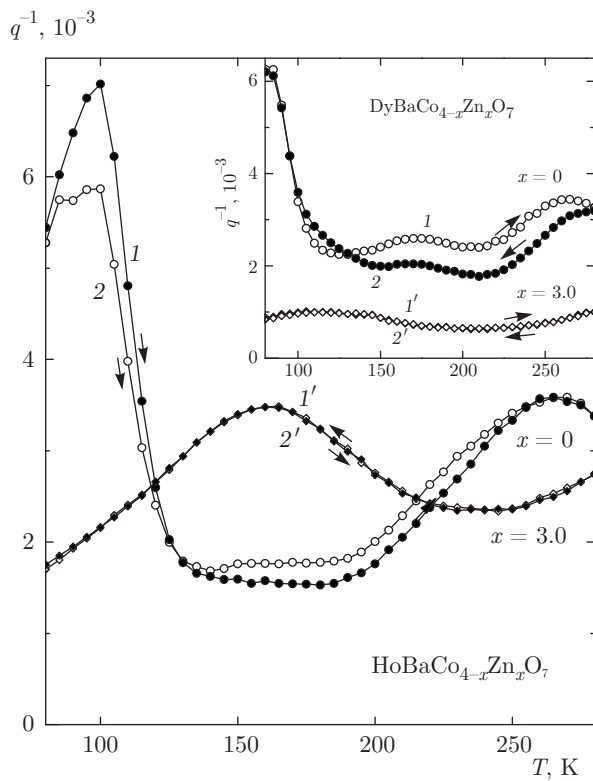


Рис. 8. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} для чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Ho-кобальтита при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые 1, 2 (1', 2'), измеренные при последовательном термоциклировании, соответствуют кривым на рис. 6. На вставке приведены зависимости $q^{-1}(T)$ для неискаженного чистого ($x = 0$) и замещенного ($x = 3.0$) Dy-кобальтитов

рического значения 7.0. Для нестехиометрического Y-кобальтита с $x = 0$, имеющего по рентгенографическим исследованиям неискаженную структуру при комнатной температуре, гистерезис существенно меньше и аномалия при T_N практически пропадает (на рис. не показано, см. [20]).

При наличии искажения структуры в образце наблюдается достаточно выраженный скачок модуля Юнга при $T_N \sim 110$ К, обусловленный установлением дальнего магнитного порядка (см. кривые для чистых Y- и Ho-кобальтитов на рис. 5 и 6) и сопровождаемый также выраженным максимумом поглощения $q^{-1}(T)$ при $T_{max} \sim (90-100)$ К (рис. 7, 8). И наоборот, если структурный переход не обнаружен, то аномалия при T_N сильно размыта [20], а максимум $q^{-1}(T)$ меньше по величине и смещен в область более низких температур (см. кривые для чистых Dy- и Y-кобальтитов на вставке рис. 7, 8). Скачок

модуля Юнга $\delta E(T)/E_0$ при T_N более выражен для Y- и Ho-кобальтитов и составляет соответственно $7 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ (рис. 5 и 6, левые оси). Аномалия для состояний образца, полученных закалкой и медленным охлаждением, имеет место практически при одной и той же характерной температуре. Характерная температура аномалии не меняется при изменении частоты от 110 до 330 кГц, что подтверждает ее связь с фазовым переходом.

Наблюдение аномалии при магнитном упорядочении в Er- и Dy-кобальтитах осложняется наличием значительного температурного хода на кривой $\Delta E(T)/E_0$ (см. кривую 2 на рис. 5). В этом случае аномалия лучше проявляется на производной $(1/E_0)dE/dT$, максимум которой соответствует скачку модуля Юнга. Величина и характер этой аномалии для чистых кобальтитов, как уже говорилось, зависят также от отклонения кислорода от стехиометрического значения 7.0. Для нестехиометрических Dy- и Y-кобальтитов величина аномалии становится меньше, а максимум на производной $(1/E_0)dE/dT$ при магнитном упорядочении становится шире (аномалия приходится на точку перегиба на кривой $\Delta E(T)/E_0$).

Упругие и структурные характеристики редкоземельных кобальтитов с редкоземельными ионами R = Dy-Er, Y обнаруживают общие закономерности при значительном замещении магнитных ионов Co диамагнитными ионами Zn. При замещении параметры тригональной ячейки a_h, c_h увеличиваются в соответствии с увеличением ионного радиуса Zn^{2+} , так что для замещенного Er-кобальтита параметры a_h, c_h по величине соответствуют значениям для чистого Dy-кобальтита. Для замещенных Zn-кобальтитов искажение структуры не обнаруживается ни по структурным, ни по упругим характеристикам. При этом гистерезис на кривой $\Delta E(T)/E_0$ существенно уменьшается (или пропадает вовсе), а общее изменение модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ в интервале (80-280) К монотонно уменьшается от ионов Er и Y к ионам Ho и Dy. Для замещенных Y- и Er-кобальтитов изменение $\Delta E(T)/E_0$ составляет соответственно $5 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-2}$ и уменьшается до $3 \cdot 10^{-2}$ и $0.5 \cdot 10^{-2}$ для Ho- и Dy- кобальтитов (рис. 5 и 6).

Для чистых редкоземельных кобальтитов структурный и магнитный переходы сопровождаются, как уже отмечалось, смягчением модуля при понижении температуры, которое начинается значительно выше температуры перехода. В замещенных Zn-кобальтитах смягчение модуля ниже $T = 150$ К, а также аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и максимумы поглощения q^{-1} в области низких темпера-

тур пропадают, что свидетельствует о подавлении магнитного упорядочения. Кроме того, при замещении возникает широкий максимум на кривой $q^{-1}(T)$ в интервале (150–200) К. Отметим, что и для чистых редкоземельных кобальтитов наблюдается повышенное поглощение в этом интервале, где, согласно нейтронным данным [22, 23], после снятия фрустраций обменных взаимодействий начинает активно формироваться ближний магнитный порядок (вставка на рис. 8 для $x = 0$). Хорошего структурного перехода также не наблюдается, на замещенных Y- и Er-кобальтитах видны только его «следы» в виде заметного гистерезиса и размытых упругих аномалий. Таким образом, структурный и магнитный переходы в замещенных образцах подавлены, так что можно говорить только о ближних корреляциях параметра порядка. Влияние замещения в Co-подсистеме на структурные переходы в редкоземельных кобальтитах, насколько нам известно, ранее не исследовалось, а подавление магнитного перехода наблюдалось ранее магнитными и калориметрическими методами на примере системы $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ ($x = 1.0, 2.0, 3.0$) [24].

Особый интерес представляет поведение упругих и структурных характеристик редкоземельных кобальтитов при отклонении кислорода от стехиометрического значения. В наших исследованиях значения кислорода в образцах редкоземельных кобальтитов с ионами Er, Ho, Y близки к стехиометрическому значению и отклоняются от стехиометрии для иона Dy. Экспериментальные данные для Y-кобальтита в работе [20] также позволяют предположить, что значение кислорода в исследованном образце отклоняется от стехиометрии. Из литературы известно, что магнитное упорядочение в стехиометрическом и нестехиометрическом Y-кобальтите существенно различается. Стехиометрический по кислороду монокристалл $YBaCo_4O_7$ обнаруживает ниже T_N дальнейшее магнитное упорядочение сложного характера [6] как в решетке КагOME, так и в треугольной решетке. При T_{N2} происходит спиновая переориентация в решетке КагOME. Для нестехиометрического образца в кобальтовой подсистеме постепенно развиваются магнитные корреляции, магнитные моменты, однако, не обнаруживают дальнего магнитного порядка вплоть до $T = 10$ К (корреляционная длина не превышает 150 Å).

Наблюдаемые в наших экспериментах необратимые и гистерезисные эффекты для различных чистых редкоземельных кобальтитов в широком диапазоне температур могут свидетельствовать о возникновении метастабильных состояний типа упру-

го и/или спинового стекла. Образование метастабильных состояний и сосуществование различных фаз наблюдались ранее на геометрически фрустрированном $LuBaCo_4O_7$ в интервале 80–100 К [25]. При этом в зависимости от скорости охлаждения и условий эксперимента можно получить при низкой температуре метастабильную высокотемпературную фазу (быстрое охлаждение) или термодинамическое основное состояние в полном объеме (медленное охлаждение).

Похожие гистерезисные эффекты и зависимость от предыстории демонстрируют упругие характеристики чистых редкоземельных кобальтитов с ионами Dy–Ho (в меньшей степени Er). Зависимости $\Delta E(T)/E_0$ обнаруживают заметный упругий гистерезис в широком температурном диапазоне гораздо выше T_N . При этом состояния, полученные при быстром и медленном охлаждении образца, заметно различаются по величине модуля $\Delta E(T)/E_0$ и поглощения при $T = 80$ К, а также по величине аномалии при магнитном упорядочении.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редкоземельные кобальтиты сложного состава $RBaCo_4O_7$ привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию необычных физических явлений и характеристик, таких как фрустрация обменных взаимодействий в трехмерной подсистеме, приводящая к необычному магнитному поведению, переменная валентность в Co-подсистеме и обусловленные ею особенности транспортных свойств и др. [9, 18]. Высокая чувствительность упругих характеристик к фазовым переходам различной природы позволяет использовать их в качестве эффективного метода изучения особенностей этих переходов в редкоземельных кобальтитах. В настоящей работе исследовано влияние замещения в Co-подсистеме на фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах, упругие характеристики которых обнаруживают значительные гистерезисные и необратимые эффекты в широком температурном диапазоне (80–280) К, включающем температуры структурного и магнитного фазовых переходов.

Для чистых редкоземельных кобальтитов $RBaCo_4O_7$ ($R = Dy-Er, Y$) выявлена корреляция между искажением структуры при комнатной температуре и гистерезисом на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в области температур (80–280) К. Для стехиометрических соединений при магнитном фазовом переходе наблюдаются слабые, но четкие аномалии упру-

гих свойств, тогда как для нестехиометрических образцов аномалии упругих характеристик быстро размываются. Это коррелирует с низкой размерностью и фрустрацией обменных взаимодействий в Со-подсистеме в исследуемых редкоземельных кобальтитах.

При замещении Zn в редкоземельных кобальтитах $\text{R}(\text{BaCoZn}_3\text{O}_7)$ пропадает гистерезис, а также аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и максимумы поглощения при низких температурах. Это свидетельствует о подавлении структурного и магнитного переходов в замещенных Zn образцах и сохранении только ближних корреляций параметров порядка. Обнаружено, что небольшие замещения ионов Co^{3+} ионами Al^{3+} в системе $\text{YbBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5$) быстро уменьшают и размывают аномалии модуля Юнга и увеличивают гистерезис в области структурного фазового перехода.

Одной из причин гистерезиса на кривых $\Delta E(T)/E_0$ может быть ближний магнитный порядок в Со-подсистеме, который в исследованных редкоземельных кобальтитах постепенно развивается ниже структурного фазового перехода, когда искажение структуры снимает фрустрацию обменных взаимодействий в решетке КагOME и треугольной решетке Со-подсистемы. Дополнительный вклад в гистерезис могут давать структурные домены и неупорядоченные локальные искажения вблизи структурного перехода.

В заключение отметим, что разновалентные катионные замещения в редкоземельных кобальтитах эффективно влияют на соотношение между разновалентными ионами $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, и таким образом, меняют не только магнитное поведение Со-подсистемы, но и различные транспортные свойства. Транспортные свойства редкоземельных кобальтитов, а также роль редкоземельной подсистемы, свойства которой практически не изучены, заслуживают дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., Phys. Rev. B **79**, 064109 (2009).
2. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., J. Sol. St. Chem. **182**, 640 (2009).
3. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., ЖСХ **6**, 1108 (2008).
4. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 1136 (2006).
5. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B **80**, 144107 (2009).
6. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., Phys. Rev. B **83**, 094412 (2011).
7. V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong et al., Sol. St. Sci. **8**, 1160 (2006).
8. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., J. Magn. Magn. Mat. **322**, 1249 (2010).
9. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., J. Magn. Magn. Mat. **300**, 98 (2006).
10. A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley et al., Acta Crystallogr. A **49**, 697 (1993).
11. M. T. Dove, M. J. Harris, A. C. Hannon et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1070 (1997).
12. M. Valldor, Y. Sanders, W. Schweika, J. Phys.: Conf. Ser. **145**, 012076 (2009).
13. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
14. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
15. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).
16. R. Moessner and A. P. Ramirez, Phys. Today **59**, 24 (2006).
17. H. Hao, C. Chen, L. Pan et al., Physica B **387**, 98 (2007).
18. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
19. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреев и др., ЖЭТФ **140**, 282 (2011).
20. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., ФТТ **56**, 476 (2014).
21. B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong et al., Z. Anorg. Allg. Chem. **635**, 1869 (2009).
22. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054707 (2006).
23. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, e441 (2007).
24. M. Markina, T. Vasilchikova, A. Vasiliev et al., J. Magn. Magn. Mat. **320**, e434 (2008).
25. S. Avci, O. Chmaissem, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **85**, 094414 (2012).