

05,11,04

Особенности искажения структуры при фазовом переходе в разбавленных кобальтитах $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$)

© З.А. Казей¹, В.В. Снегирев¹, М.С. Столяренко¹, К.И. Камилов^{1,2}, Л.Н. Ханов²¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

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

Поступила в Редакцию 4 июля 2022 г.

В окончательной редакции 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Проведены экспериментальные исследования параметров решетки, теплового расширения и упругих характеристик в области структурного фазового перехода в серии кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ при диамагнитном разбавлении кобальтовой подсистемы. Обнаружено, что для отожженных в вакууме стехиометрических образцов при структурном переходе параметр $\Delta a/a$ особенности не обнаруживает, параметры $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ испытывают близкие по величине скачки разного знака. Это приводит к скачку анизотропной (ромбической) $\epsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и изотропной (объемной) $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ деформаций. При замещении ионами Zn ромбическое искажение структуры меняется незначительно, а скачок объемной аномалии (линейного теплового расширения) меняет знак. Искажение структуры в стехиометрических образцах сопровождается характерными аномалиями модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и внутреннего трения в области температуры структурного перехода T_S , тогда как для нестехиометрических закаленных образцов аномалии полностью пропадают. Диамагнитное замещение ионами Zn приводит к резкому уменьшению и затем полному исчезновению скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Это может быть связано с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом замещении в кобальтовой подсистеме.

Ключевые слова: фрустрированные системы, кобальтиты, структурные фазовые переходы, параметры решетки, изотропная деформация, анизотропная деформация, тепловое расширение, модуль Юнга, внутреннее трение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53331.420

1. Введение

Геометрически фрустрированные системы остаются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований последних лет [1,2]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой Кагуме и структурой пирохлора, которые имеют неупорядоченные основные состояния [3,4]. Было показано, что в этих системах различные слабые возмущения, такие как небольшие искажения структуры, взаимодействие со вторыми соседями, локальная анизотропия и др., могут оказывать сильное влияние на вырождение основного состояния и приводить к состоянию с дальним магнитным порядком.

Редкоземельные (PЗ, R) кобальтиты, одновременно имеющие в структуре чередующиеся треугольные слои и слои Кагуме, демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [5–10]. Подобные соединения позволяют изучать фундаментальные проблемы физики твердого тела и магнетизма, такие как нетривиальные основные состояния, эффекты ближнего порядка, а также сложные

магнитные структуры, спонтанные и индуцированные фазовые переходы различной природы.

Слоистые кобальтиты $RBaCo_4O_{7+x}$ образуются с ионами Y, Ca и тяжелыми PЗ-ионами, начиная с Tb. Стехиометрические соединения с трехвалентным ионом R^{3+} содержат ионы кобальта смешанной валентности Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 3:1, которые распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций. Соотношение разновалентных ионов Co^{2+}/Co^{3+} в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения $R^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ или $Co^{2+}/Co^{3+} \rightarrow Zn^{2+}/Al^{3+}$, а также изменением содержания кислорода ($7+x$).

Кристаллическая структура PЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [11–15]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои Кагуме. Более крупные октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке занимают катионы R^{3+} и Ba^{2+} соответственно. В бесконечной плоской сетке из связан-

ных треугольников фрустрации в магнитной системе приводят к вырожденному основному состоянию и отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [16]. Небольшое искажение структуры в стехиометрических РЗ-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме ниже температуры T_S структурного перехода [17,18].

Y-кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, испытывает структурный переход при $T_S = 313$ К, приводящий к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$) и сопровождаемый аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Для кобальтитов с магнитными РЗ-ионами критическая температура структурного перехода T_S монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ-иона [19–23]. Ниже структурного перехода в $YBaCo_4O_7$ наблюдается появление трехмерного антиферромагнитного упорядочения в Со-подсистеме при температуре Нееля $T_N \approx 110$ К с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [5,16,24]. При дальнейшем понижении температуры наблюдаются еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \approx 70$ К [25], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме [16]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры Кюри–Вейсса $\theta_{CW} = -508$ К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [5,16].

Кристаллическая структура слоистого кобальтита изучена достаточно подробно в гексагональной фазе и значительно меньше — в искаженной орторомбической фазе. В настоящее время вопрос о природе и механизме структурного перехода остается еще открытым. Обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в Со-подсистеме [19], оптимизация ненасыщенных связей Ва координационного многогранника [14], спин-решеточная нестабильность и даже возникновение ближнего антиферромагнитного порядка/корреляций в Со-подсистеме [21].

Уточнение структурных параметров обнаружило больший размер позиции $Co1$ по сравнению с $Co2$, $\langle d \rangle_{Co1-O} > \langle d \rangle_{Co2-O}$, в рамках двух принятых моделей искаженной фазы $Pbn2_1$ и $Cmc2_1$. Это является аргументом против большей валентности $Co1$, чем у $Co2$, и не подтверждает представления о зарядовом упорядочении при фазовом переходе [26]. Авторы работы [14] предполагают, что переход в кобальтите $YbBaCo_4O_7$ является следствием ненасыщенных связей ионов Va^{2+} в высокотемпературной фазе. В работе [26] переход при T_S относят к переходам типа смещения в тетраэдрической сетке и приписывают конденсации либрационной фононной моды, связанной с вращением тетраэдров как целых внутри звездообразных тетраэдрических единиц,

являющихся строительными блоками сетки КагOME. Фазовые переходы в тетраэдрических сетках, происходящие по типу смещения [27], часто вызываются мягкими оптическими фононами. Эти моды могут распространяться без искажений тетраэдров [28] (жесткие моды — rigid-unit modes или RUM) [29] и наиболее характерны для систем, содержащих цепочки тетраэдров.

Характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе, а также изменение температуры перехода и величины искажения при различных замещениях в Со- и РЗ-подрешетке или отклонении от стехиометрии изучены недостаточно. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [30]. В настоящей работе исследуется влияние диамагнитного разбавления в фрустрированной кобальтовой подсистеме на структурные фазовые переходы, а также на структурные и упругие характеристики в серии слоистых кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$, близких к стехиометрическим.

2. Образцы и экспериментальная техника

Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$), синтезированных по керамической технологии. Синтез проводили в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100°C с закалкой в конце отжига и промежуточным перетирированием (см. детали в [31]).

После синтеза и закалки от 900–950°C керамики $RBaCo_4O_{7+x}$ имеют, как правило, избыток кислорода. В случае системы $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ закаленные образцы Q имели небольшой избыток кислорода $x \leq 0.07$, а для получения стехиометрических однородных образцов A с $x \approx 0$ проводился отжиг в вакууме при 500°C [31,32]. После отжига величина отклонения от стехиометрии по кислороду становилась отрицательной (дефицит) и заметно уменьшалась по модулю для всех изучаемых образцов. Таким образом, несмотря на то, что образцы после отжига в вакууме были слабо нестехиометрическими, величина отклонения x заметно уменьшилась. Замещение атомов Co^{2+} атомами Zn^{2+} в тетраэдрах (ионные радиусы равны 0.74 и 0.72 Å, соответственно) приводит к систематическому увеличению параметров кристаллической решетки отожженных образцов. Отожженные образцы являются, на наш взгляд, более равновесными по распределению ионов Zn^{2+} и нестехиометрического кислорода. Структурные и магнитные переходы на таких образцах, как показывают исследования, являются более резкими.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [33] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [22]). Для

каждого образца было проведено два-три последовательных эксперимента, при которых ~ 30 mg исследуемого образца растворяли в 1.5-М растворе HCl, содержащем избыток KI. Восстановление высоковалентных ионов Co^{3+} образца до ионов Co^{2+} приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02-М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дозируемым электронной поршневой бюреткой. Конечная точка титрования (точка эквивалентности) определялась по скачку потенциала в процессе химической реакции при измерении ЭДС обратимого гальванического элемента. Относительная ошибка определения отклонения кислотода x от стехиометрии составляет $\sim 1.5\%$.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились на дифрактометре Stoe Stadi P с монохроматором на первичном пучке (излучение $\text{CoK}_{\alpha 1}$). Температурные рентгеновские измерения проводились на дифрактометре Rigaku Geigerflex на излучении $\text{CoK}_{\alpha 1,2}$ или $\text{FeK}_{\alpha 1,2}$ без монохроматора с низкотемпературной камерой „Oxford_Instruments“ (Англия), в интервале 77–350 К. Анализ рентгенограммы в интервале углов 18–120° при температурах 300 и 80 К проводился по методу Ритвельда с использованием программы Full_Prof. Это позволило определить значения параметров a , b и c гексагональной или слабо искаженной гексагональной (орторомбической) элементарной ячейки (далее используются обозначения a , b , c для параметров орторомбической ячейки). Качество описания рентгенограммы определялось величиной интегральной разностной функции χ^2 . Для температурных измерений трех параметров решетки ромбической структуры использовались два близко расположенных (расщепленных) рефлекса $\{(260) + (400)\}$ и рефлекс (004) с углами $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ и $2\theta_3 \approx 41^\circ$ соответственно.

Измерения теплового расширения проводились тензометрическим методом в интервале температур 77–320 К в режимах нагрева и охлаждения. При измерениях один тензорезистор наклеивался на грань исследуемого образца, а другой, компенсационный, наклеивался на кварцевую пластинку. Оба тензорезистора включались в плечи моста Уитсона. Сопротивление рабочего и компенсационного тензорезисторов отличались не более чем на 0.1 Ω . Изменение длины образца за счет теплового расширения приводит к изменению сопротивления рабочего тензорезистора и к нарушению равновесия моста. Возникающая в диагонали моста разность потенциалов регистрировалась мультиметром.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте ~ 100 kHz в режиме стационарного состояния (точность измерения температуры ± 0.03 К) в интервале температур 80–300 К на оригинальной автоматизированной установке (более подробное описание см. в [22]). Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса на сглаженной экспериментальной амплитудно-частотной характеристике $A_{sm}(f)$ позволяли определять изменение модуля Юнга $E(T)$ и поглощения

(коэффициента внутреннего трения) $q^{-1}(T)$ в широком диапазоне температур.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурный анализ и тепловое расширение

Структурные исследования позволяют выявить особенности фазового перехода в системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ — зависимости температуры, характера и величины искажения от замещения y . Для образца $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с $y = 0.3$ все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индицируются в рамках гексагональной структуры. На рентгенограммах этого образца при $T = 80$ К и незамещенного $\text{YBaCo}_{4-y}\text{O}_{7+x}$ при $T = 300$ К наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов (наиболее сильно для рефлексов с углами $2\theta \approx 63$ и 69°), чувствительных к ромбическому искажению). При этом их структура описывается с учетом небольшого ромбического искажения.

Измерение полной рентгенограммы с хорошей статистикой при различных температурах требует значительного времени. Если характер искажения структуры установлен и с повышением температуры не меняется, для исследования параметров искаженной ромбической решетки достаточно измерения по температуре положения трех пиков. Сильный пик, чувствительный к ромбическому искажению $\{(400) + (260)\}$ с брэгговским углом $2\theta = 69^\circ$, дает информацию о наличии искажений в образце. Для изучения небольшого ромбического искажения структуры снимался этот пик в интервале 80–305 К. Обработка пика проводилась с помощью одной из утилит программы Stoe_WinXPow_Profile_Fitting. Экспериментальные пики аппроксимировались функцией псевдо-Фогта, а оптимальное описание профиля расщепленного пика определялось по минимальному значению разностной функции χ^2 .

Рассмотрим подробнее искажение структуры для образца Y-кобальтита с величиной разбавления $y = 0.3$. Расщепление рефлекса $\{(400) + (260)\}$, чувствительного к ромбическому искажению, напрямую дает величину искажения

$$\varepsilon_o = (a - b/\sqrt{3})/a = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2),$$

где $d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$, а $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ — брэгговские углы соответствующих рефлексов. При $T = 300$ К на излучении $\text{CoK}_{\alpha 1,2}$ наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс для $d_1 = d_2$ при $b = a\sqrt{3}$, тогда как ниже 260 К этот рефлекс обнаруживает расщепление на две линии. При этом высокоугловая компонента расщепленного рефлекса с $2\theta_2$ остается на месте, и возникает дополнительная линия, смещенная на $\Delta(2\theta_1) \approx 0.25^\circ$. Расщепление рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S \approx 260$ К

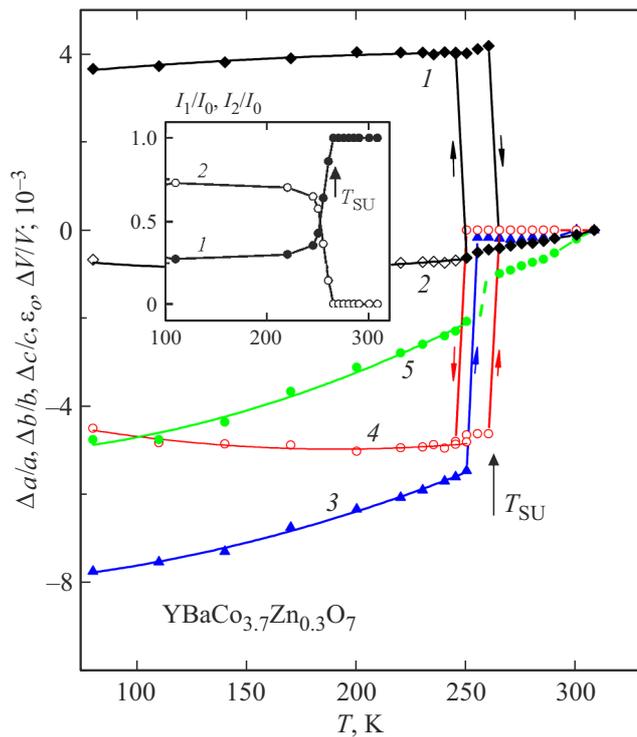


Рис. 1. Относительные изменения параметров решетки и симметричных деформаций (кривая 1 — $\Delta a/a$, 2 — $\Delta b/b$, 3 — $\Delta c/c$, 4 — ϵ_o , 5 — $\Delta V/V$) с температурой стехиометрического замещенного образца $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ при разбавлении $y = 0.3$. Все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300 \text{ K}$: $\Delta a_i/a_i = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$, $a_{i0} = a_i(T = 300 \text{ K})$; $a_i = a, b, c, \epsilon_o, V$. На вставке показаны зависимости относительной интенсивности компонент (400) (I_1/I_0 , кривая 1) и (260) (I_2/I_0 , кривая 2) расщепленного пика при фазовом переходе.

и немного уменьшается при понижении температуры до 80 К. Сложный профиль расщепленной линии описывается двумя дублетами с соотношением интенсивностей расщепленных компонент 2 : 1, соответствующим статистической величине для этого типа искажения.

Рефлекс (004) позволяет определить изменение параметра c с температурой. Брэгговский угол $2\theta_3 \approx 41^\circ$ скачком возрастает на $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2^\circ$ при T_S и продолжает увеличиваться при понижении температуры до 80 К. Этот рефлекс при ромбическом искажении решетки остается нерасщепленным, и его двойная структура в области T_S отражает двухфазное состояние образца, когда в диапазоне $\sim 10 \text{ K}$ сосуществуют две фазы. Наличие двухфазного состояния вблизи T_S на рефлексе с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ проявляется как увеличение интенсивности I_2 высокоугловой компоненты, на которую накладывается рефлекс гексагональной фазы с тем же брэгговским углом (см. вставку на рис. 1). В области двухфазного состояния относительная интенсивность $I_1/(I_1 + I_2)$ малоугловой компоненты рефлекса уменьшается, а интенсивность $I_2/(I_1 + I_2)$ высокоугловой растет, так что

соотношение интенсивностей не соответствует статистическому 2 : 1.

Зависимости параметров ячейки для образца с $y = 0.3$, полученные обработкой пиков при различных температурах в области 80–305 К, приведены на рис. 1. Для удобства сравнения всех параметров решетки $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$, объема $\Delta V/V$ и величин ромбического искажения ($\epsilon_o = \Delta a/a - \Delta b/b$) далее на рисунках показаны их относительные изменения, нормированные на значения соответствующего параметра при T выше T_S , например, $\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0$ ($\Delta a(T) = a(T) - a_0$; $a_0 = a(T = 300 \text{ K})$).

Рассмотрим характер изменения метрики решетки при фазовом переходе для образца с $y = 0.3$ (рис. 1). Интересно, что при фазовом переходе параметр a не испытывает никаких скачков и мало меняется по величине. Параметры b и c при нагревании обнаруживают скачки разного знака и сравнимой величины $\Delta b/b \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx 5 \cdot 10^{-3}$, что приводит к небольшому скачку объема $\Delta V/V \approx 1 \cdot 10^{-3}$. Ниже температуры перехода параметры b и a слабо меняются, параметр c уменьшается при уменьшении температуры. Диапазон двух фазного состояния, определенный по параметру c , составляет $\sim 265\text{--}270 \text{ K}$. Выше T_S (в гексагональной фазе) параметры a и $b' = b/\sqrt{3}$ совпадают. Для незамещенного образца с $y = 0$ температура T_S лежит выше комнатной температуры, а максимальное искажение ϵ_o и изменение параметра $\Delta c/c$ в диапазоне $80 - T_S \text{ K}$ и их скачки при T_S несколько уменьшаются (см. далее).

При замещении характер расщепления и изменения рефлексов при структурном переходе в целом остается таким же, меняются только величины искажения решетки и скачков параметров. Отметим, что для замещенного образца, как и для незамещенного, отношение интенсивностей компонент расщепленного рефлекса с $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ при ромбическом искажении структуры соответствует статистическому 2 : 1. Это свидетельствует о сохранении знака ромбического искажения. Элементарная ячейка растягивается вдоль одной из осей 2-го порядка, перпендикулярных гексагональной оси, тогда как вдоль двух других эквивалентных осей размер ячейки не меняется.

Небольшую деформацию решетки при структурном переходе принято описывать в терминах анизотропной (изменение степени ромбического искажения) $\epsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и изотропной (изменение объема) $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ деформаций. Анизотропная деформация, как уже говорилось, однозначно определяется расщеплением рефлекса $\{(400) + (260)\}$ и измеряется достаточно точно, так как связанная с деюстировкой образца систематическая ошибка не сказывается на точности измерений. Изменение объема при условии $\Delta a/a \approx 0$ определяется, как видно из формулы, близкими по величине и имеющими разные знаки скачками параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$. Поэтому скачок объема $\Delta V/V$ при фазовом переходе невелик, а ошибка его определения значительная. Поэтому для анализа

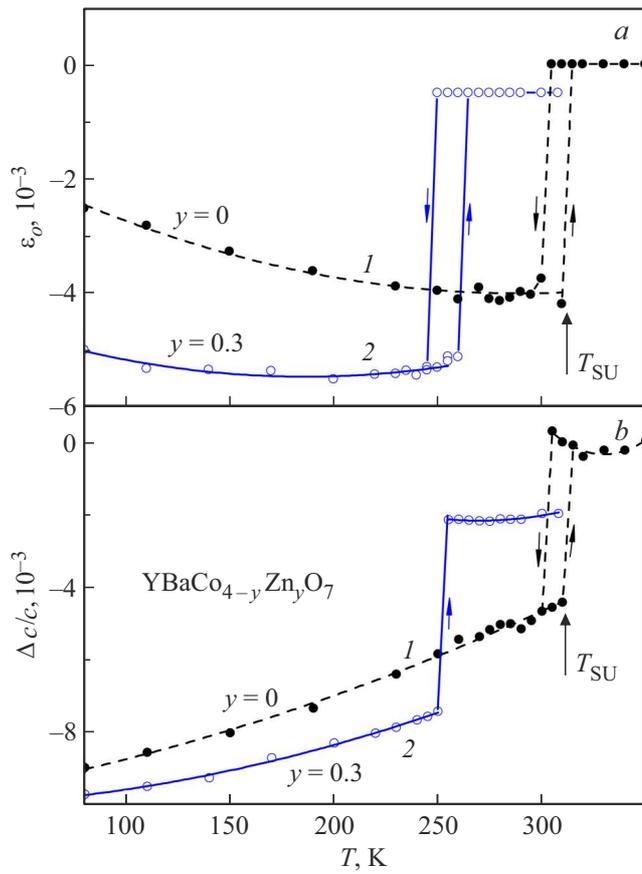


Рис. 2. Изменения *a)* степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и *b)* параметра $\Delta c/c(T)$ с температурой для стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривые 1 — $y = 0$, 2 — $y = 0.3$).

изменения деформации решетки при фазовом переходе в зависимости от замещения y ионами Zn мы используем далее величины ε_o и $\Delta c/c$.

Для чистого незамещенного образца с $y = 0$ фазовый переход сопровождается скачками степени ромбического искажения $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и параметра $\Delta c/c \approx -4 \cdot 10^{-3}$ (рис. 2), а также объема $\Delta V/V \approx 10^{-3}$. С понижением температуры от $T \leq T_S$ параметр c уменьшается, параметр b практически не меняется, а параметр a , наоборот, немного растет (отрицательное тепловое расширение), что приводит к уменьшению степени ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ в два раза при 80 K (кривая 1 на рис. 2, *a*). Похожее поведение ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ наблюдалось ранее для близкого соединения — стехиометрического Er-кобальтита [34,35].

При замещении ионами Zn величина скачка ромбической деформации при T_S немного растет, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается. Таким образом, для образца с $y = 0.3$ величина ромбической деформации максимальна и составляет $\varepsilon_o \approx -5 \cdot 10^{-3}$. Изменение параметра $\Delta c/c$

в зависимости от замещения y ионами Zn обнаруживает аналогичные закономерности. Величина скачка $\Delta c/c$ при T_S немного растет, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается (рис. 2, *b*). Скачки параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ при фазовом переходе обуславливают небольшой скачок объема $\Delta V/V$, который недостаточно надежно регистрируется на фоне разброса экспериментальных данных. Отметим, что диамагнитное разбавление ионами Zn в серии кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ иначе сказывается на объемной деформации, чем отклонение от стехиометрии по кислороду, исследуемое в Er-кобальтите [35,36].

Для исследования объемной аномалии при фазовом переходе в серии кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ дополнительно измерялось линейное тепловое расширение методом тензодатчиков (рис. 3). Видно, что фазовый переход в чистом соединении $YBaCo_{4-y}O_{7+x}$ сопровождается при охлаждении положительным скачком $\Delta l/l_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Для замещенного образца скачок имеет другой знак. Характерно, что ниже перехода тепловое расширение не следует дебаевской зависимости, т. е. кроме фононного, имеет дополнительный магнитоупругий вклад (пунктиром показана экстраполяция фононного вклада в линейной области). Это особенно хорошо видно для образца с $y = 0.3$, у которого производная на кривой $\Delta l/l_0(T)$ растет с повышением температуры. При этом магнитоупругий вклад ниже T_S , как и скачок, имеет разный знак для двух образцов, тогда как выше T_S их тепловое расширение одинаково. Такое поведение

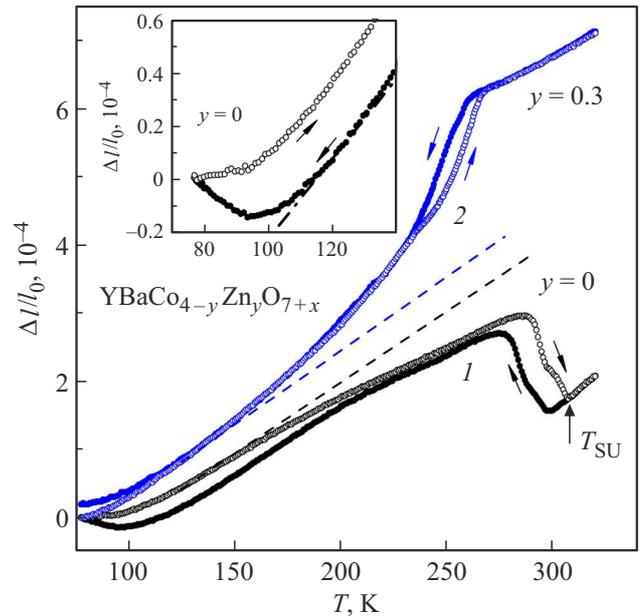


Рис. 3. Линейное тепловое расширение $\Delta l/l_0$ стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) (кривые 1 — $y = 0$, 2 — $y = 0.3$). На вставке показана область магнитного перехода для образца с $y = 0$ в большем масштабе.

связано, на наш взгляд, с постепенным развитием ниже T_S ближнего магнитного порядка, и наблюдалось ранее и на других термодинамических свойствах, например теплоемкости. При небольших деформациях решетки линейное и объемное расширение на поликристалле без выраженной текстуры связаны соотношением $\Delta V/V_0 \approx 3\Delta l/l_0$, т.е. объемная аномалия при фазовом переходе не превышает 10^{-3} .

Для чистого соединения $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ниже 100 К наблюдается отрицательное тепловое расширение за счет магнитоупругого вклада, обусловленного установлением дальнего магнитного порядка (вставка на рис. 3). Для образца с $y = 0.3$ этот эффект выражен слабо, так как при диамагнитном разбавлении Со-подсистемы температура магнитного упорядочения опускается ниже 80 К.

В замещенных и неоднородных образцах встает вопрос об определении температуры фазового перехода по кривым $\Delta l(T)/l_0$ (как и по другим термодинамическим свойствам). В чистых однородных образцах переход первого рода сопровождается скачком на кривой $\Delta l(T)/l_0$, который для положительного скачка очень близок к минимуму кривой. На производной $\alpha(T) = (1/l_0)dl/dT$ (коэффициент теплового расширения) эти точки соответствуют максимуму кривой и нулю ее производной. Для нестехиометрических или разбавленных образцов из-за неоднородности состава по объему аномалии размываются, и указанные характерные температуры на кривых $\Delta l(T)/l_0$ и $\Delta(T)$ могут заметно различаться.

Для определения температуры структурного фазового перехода и величины гистерезиса мы использовали температурные зависимости коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$, полученные численным дифференцированием со сглаживанием экспериментальных кривых $\Delta l(T)/l_0$ (рис. 4). Для образца с $y = 0$ температура перехода $T_{SU} = 313$ К, хорошо известная по другим свойствам, совпадает с минимумом/изломом на зависимости теплового расширения $\Delta l(T)/l_0$ (или нулем коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$). Для образца с $y = 0.3$, имеющего отрицательный скачок при переходе, эта аномалия ближе к верхней точке излома на кривой $\Delta l(T)/l_0$ или середине скачка (максимуму на кривой $\alpha(T)$), соответствующим наиболее выраженным точкам на кривой $\Delta l(T)/l_0$. Для образца с $y = 0.3$ скачок растянут по температуре (максимум более широкий), т.е. переход более затянут. Сложная структура экстремумов на кривых $\alpha(T)$ может свидетельствовать либо о неоднородности образца, либо о сложном характере самого структурного перехода. Неожиданным является заметное (порядка 5 К) влияние магнитного поля $H = 2$ Т на температуру структурного перехода для образца с $y = 0.3$ (вставка на рис. 4). Действительно, ранее наблюдалось заметное влияние магнитного поля на критическую температуру для структурных переходов ян-теллеровской природы с не очень высокими T_S .

Для системы $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$, а также для серии $RBaCo_{4-y}O_{7+x}$, эксперимент обнаруживает понижение

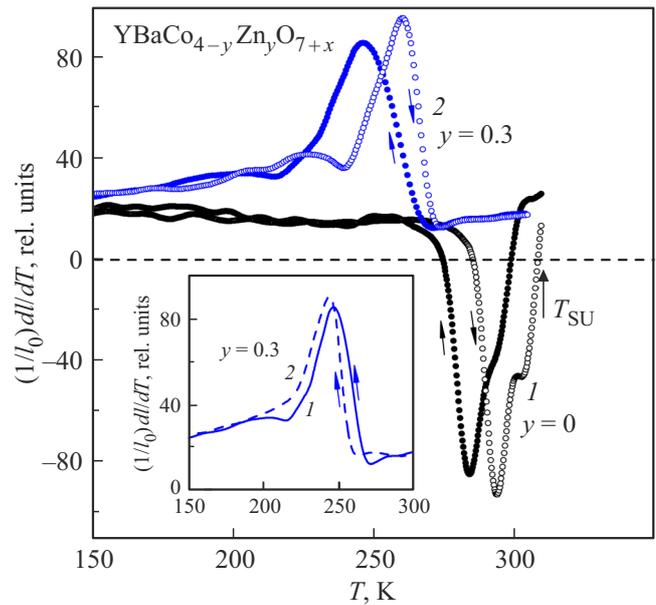


Рис. 4. Зависимость от температуры коэффициента линейного теплового расширения $\alpha = (1/l_0)dl/dT$ стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) (кривые 1 — $y = 0$, 2 — $y = 0.3$) в области структурного перехода. На вставке показано влияние магнитного поля H на коэффициент линейного расширения при охлаждении для образца с разбавлением Zn $y = 0.3$ (кривые 1 — $H = 0$, 2 — $H = 2$ Т).

температуры T_S и увеличение анизотропной деформации при разбавлении кобальтовой подсистемы или по РЗ-ряду. Тогда как для структурных переходов типа смещения между температурой перехода T_S и углом поворота φ_0 тетраэдров при 0 К установлена связь $k_B T_S = K\varphi_0^2$ [26]. Таким образом, при понижении температуры T_S следовало бы ожидать уменьшения угла поворота φ_0 и связанной с ним ромбической деформации.

3.2. Упругие свойства системы $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$

Дополнительную информацию о влиянии разбавления в Со-подсистеме ионами цинка на структурные переходы дают измерения упругих свойств серии соединений $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.3$). Так как метод составного вибратора не подходит для измерения при температурах выше 300 К, мы приводим далее данные для образцов с разбавлением $y = 0.1$ и 0.3. Для удобства сравнения на рисунках приведены относительные изменения модуля $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T = 300$ К)), нормированные на значение E_0 при $T = 300$ К (рис. 5). Кривые $\Delta E(T)/E_0$ получены после нескольких циклов термоциклирования при медленном охлаждении (темные точки) и медленном нагреве (светлые точки).

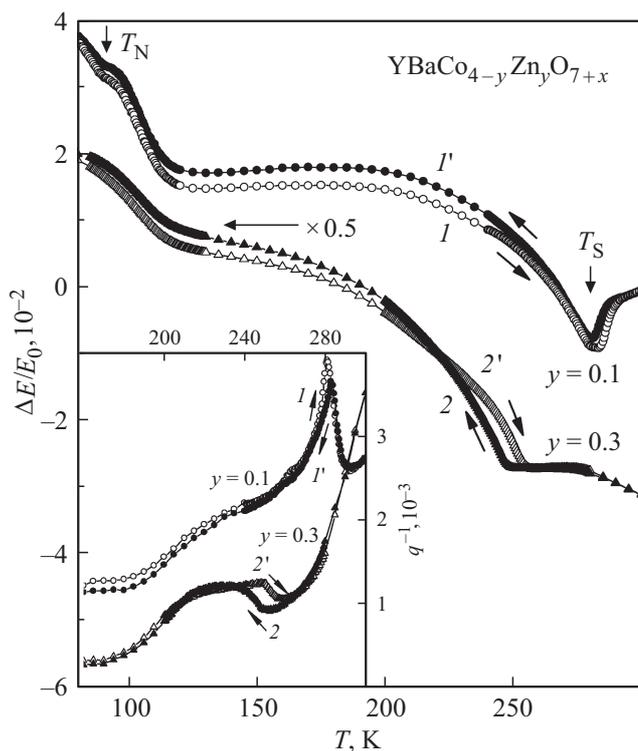


Рис. 5. Зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ от температуры для стехиометрических замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривые 1 и 1' — $y = 0.1$, 2 и 2' — $y = 0.3$; масштаб по вертикальной оси для кривых 2, 2' уменьшен в 2 раза) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; кривые для различных образцов смещены по вертикальной оси на произвольную величину). На вставке показана температурная зависимость коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для этих образцов (кривые 1 и 1' — $y = 0.1$, 2 и 2' — $y = 0.3$) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного перехода.

Наличие смягчения, выраженного минимума и значительного гистерезиса на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при понижении температуры свидетельствуют о фазовом переходе. При увеличении разбавления кобальтовой подсистемы на кривых $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается уменьшение минимумов и смещение их в область более низких температур (рис. 5). Температуры локальных минимумов, обусловленных структурными переходами, для образцов с $y = 0.1$ и 0.3 при нагреве T_{SU} и охлаждении T_{SD} лежат ниже 300 К, т.е. искажение структуры при комнатной температуре отсутствует. Отметим, что на закаленных нестехиометрических образцах выраженных минимумов и аномалий в области температур 200–280 К не наблюдалось ни для одного из образцов. После отжига для всех образцов видны выраженные минимумы и петли гистерезиса.

Изменение температуры перехода для образцов при разбавлении кобальтовой подсистемы ионами Zn^{2+} можно также обнаружить на температурных зависимостях

коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (вставка на рис. 5). Для образца с $y = 0.1$ на кривой $q^{-1}(T)$ наблюдается λ -аномалия в области температур 275–285 К, а для образца с $y = 0.3$ эта аномалия размывается и превращается в ступеньку.

Таким образом, из упругих свойств следует наличие структурного перехода в отожженных стехиометрических образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$, что согласуется с рентгеновскими данными и результатами измерения теплового расширения. Отметим, что T_{SU} и T_{SD} , определенные по рентгеновским данным и измерениям упругих свойств и теплового расширения, несколько различаются. Рентгеновские данные определяют границы устойчивости симметричной и искаженной фаз, тогда как соответствующие аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $\Delta l(T)/l_0$ задают температуры, при которых низкотемпературная и высокотемпературная фазы имеют наибольший объем.

4. Заключение

В настоящей работе исследовано изменение характеристик структурного фазового перехода при замещении ионов Co ионами Zn в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0, 0.3$). Согласно рентгеновским исследованиям, для чистого образца $\text{YBaCo}_{4-y}\text{O}_{7+x}$ при структурном переходе параметр $\Delta a/a$ особенно не обнаруживает, параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины, что приводит к изменению отношения c/a_{av} для структуры и скачку объема $\Delta V/V \sim -1 \cdot 10^{-3}$. Аналогичные аномалии испытывают параметры структуры и y замещенного образца $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с $y = 0.3$. Измерения теплового расширения подтвердили, что переход сопровождается скачком объема элементарной ячейки $\Delta V/V \approx 10^{-3}$, который имеет разный знак для образцов с $y = 0$ и $y = 0.3$.

Изменение знака скачка может быть связано с различным отклонением от стехиометрии по кислороду в исследуемых образцах. Такой эффект наблюдался ранее для кобальтитов $\text{ErBaCo}_{4-y}\text{O}_{7+x}$ [34,35]. Согласно нашим рентгеновским данным, при небольшом отклонении от стехиометрии ($x < 0.05$ для закаленных образцов) величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет знак. Температура структурного перехода T_{SU} и T_{SD} монотонно и почти линейно падает при увеличении замещения y , т.е. при увеличении параметров a и c решетки. Хорошо известно, что при замещении в редкоземельной подсистеме $\text{RBaCo}_{4-y}\text{O}_{7+x}$ температура структурного перехода, наоборот, растет при увеличении параметров a и c решетки.

Искажение структуры сопровождается выраженными аномалиями модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ в замещенных отожженных образцах. Замещение ионами Zn приводит к качественному изменению характера аномалии модуля Юнга в области T_S , а именно к резкому уменьшению и далее полному исчезновению

скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Это может быть связано с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом замещении в кобальтовой подсистеме, так как вклады этих деформаций в модули Юнга различаются [35,36]. Разбавление кобальтовой подсистемы и отклонение от стехиометрии по-разному сказываются на искажении структуры и упругих свойствах.

В настоящее время отсутствует общепринятое мнение о механизме структурного перехода в РЗ-кобальтитах, и обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в Со-подсистеме, оптимизация ненасыщенных связей Ва-координационного многогранника или нарушение условия толерантности для структуры. Полученные данные об искажении структуры при фазовом переходе свидетельствуют об уменьшении отношения параметров решетки c/a_{av} , которое может быть важным фактором для устойчивости структуры.

Искажение структуры при фазовом переходе в серии кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ снимает фрустрацию обменных взаимодействий и должно способствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме при $T_N < T_S$ [17,18]. Этот вопрос заслуживает дальнейшего отдельного исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Schiffer, A.P. Ramirez. *Commun. Condens. Mater. Phys.* **18**, 1, 21 (1996).
- [2] M.J. Harris, M.P. Zinkin. *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 10, 417 (1996).
- [3] J.N. Reimers, A.J. Berlinsky. *Phys. Rev. B* **48**, 13, 9539 (1993).
- [4] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, P. Sindzingre. *Phys. Rev. B* **56**, 5, 2521 (1997).
- [5] L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **74**, 17, 172401 (2006).
- [6] P. Manuel, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 3, 037202 (2009).
- [7] W. Schweika, M. Valldor, P. Lemmens. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 6, 067201 (2007).
- [8] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, B. Raveau. *Solid State Commun.* **149**, 11–12, 453 (2009).
- [9] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **81**, 9, 094417 (2010).
- [10] K. Singh, V. Caignaert, L.C. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, A. Maignan. *Phys. Rev. B* **86**, 2, 024410 (2012).
- [11] E.A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D.J. Wilson, L. Wiehl, W. Morgenroth, B. Winkler, M. Avdeev, R.B. Macquart, C.D. Ling. *Phys. Rev. B* **79**, 6, 064109 (2009).
- [12] E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, V.V. Kharton. *J. Solid State Chem.* **182**, 3, 640 (2009).
- [13] Л.П. Козеева, Н.В. Каменева, М.Ю. Смоленцев, А.И. Данилович, В.С. Подберезская. *Журн. структ. химии* **49**, 6, 1109 (2008).
- [14] A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, P.W. Stephens. *J. Solid State Chem.* **179**, 4, 1136 (2006).
- [15] D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **80**, 14, 144107 (2009).
- [16] D.D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P.W. Stephens, H. Zheng, L.C. Chapon. *Phys. Rev. B* **83**, 9, 094412 (2011).
- [17] M. Markina, A.N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Yeda. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 9–12, 1249 (2010).
- [18] M. Valldor, Y. Sanders, W. Schweika. *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 1, 012076 (2009).
- [19] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A.N. Sokolov, A.N. Vasiliev. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 1, 98 (2006).
- [20] V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh, C. Simon, V. Pralong, B. Raveau, J.F. Mitchell, H. Zheng, A. Huq, L.C. Chapon. *Phys. Rev. B* **88**, 17, 174403 (2013).
- [21] A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, D. Khomskii. *Phys. Rev. B* **74**, 16, 165110 (2006).
- [22] З.А. Казей, В.В. Снегирев, А.С. Андреевко, Л.П. Козеева. *ЖЭТФ* **140**, 2, 282 (2011).
- [23] Z. Kazei, V. Snegirev, A. Andreenko, L. Kozeeva, M. Kamenewa. *Solid State Phenomena* **233**, 145 (2015).
- [24] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 5, 054707 (2006).
- [25] A.I. Rykov, Y. Ueda, M. Isobe, N. Nakayama, Y.T. Pavlyukhin, S.A. Petrov, A.N. Shmakov, V.N. Kriventsov, A.N. Vasiliev. *New J. Phys.* **12**, 4, 043035 (2010).
- [26] M.T. Dove, M. Gambhir, K.D. Hammonds, V. Heine, A.K. Pryde. *Phase Transitions* **58**, 1–3, 121 (1996).
- [27] A.I. Rykov, K. Nomura, T. Mitsui, M. Seto. *Physica B: Condens. Matter* **350**, 4, 287 (2004).
- [28] H. Boysen, B. Dorner, F. Frey, H. Grimm. *J. Phys. C* **13**, 33, 6127 (1980).
- [29] З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров. *ЖЭТФ* **153**, 5, 782 (2018).
- [30] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров, Н.В. Подберезская. *Неорган. материалы* **49**, 6, 668 (2013).
- [31] А.В. Алексеев, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 2, 173 (2013).
- [32] M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki, H. Yamauchi. *J. Mater. Chem.* **12**, 6, 1761 (2002).
- [33] З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко. *Письма в ЖЭТФ* **112**, 3, 189 (2020).
- [34] З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко. *ЖЭТФ* **160**, 5, 689 (2021).
- [35] M. Fukuhara, M. Yagi, A. Matsuo. *Phys. Rev. B* **65**, 22, 224210 (2002).
- [36] L.R. Testardi. *Phys. Rev. B* **12**, 9, 3849 (1975).

Редактор Е.В. Толстякова