

11,04

Фазовые переходы в фрустрированном кобальтите $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$

© З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко

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

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

Поступила в Редакцию 3 июля 2023 г.

В окончательной редакции 3 августа 2023 г.

Принята к публикации 4 августа 2023 г.

Впервые прямым рентгеновским методом исследованы изменения параметров решетки (метрики) при структурном переходе в стехиометрическом кобальтите $\text{TmBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x \approx 0$ (метод йодометрического титрования), полученным закалкой от 900–950°C. Обнаружено, что при структурном переходе $T_S \approx 220\text{--}240\text{ K}$ параметр $\Delta a/a$ особенностей не обнаруживает, параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 3.5 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$, что приводит к скачку объема $\Delta V/V \approx -0.5 \cdot 10^{-3}$. Величина искажения $\epsilon_o \approx -3.5 \cdot 10^{-3}$ остается постоянной при увеличении температуры и пропадает скачком при переходе. Искажение структуры сопровождается аномальным поведением модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ в области ожидаемого магнитного фазового перехода кобальтовой подсистемы аномалий на кривой модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ не обнаружено, а сильный пик поглощения при $T \approx 96\text{ K}$ на зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ является, по-видимому, признаком развитого ближнего порядка.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56257.138

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, магнитная анизотропия и др., могут снимать или уменьшать вырождение основного состояния и благоприятствовать возникновению дальнего магнитного порядка.

Слоистые кобальтиты $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (переменная x обозначает отклонение от стехиометрии по кислороду) представляют особый интерес, так как одновременно имеют в структуре чередующиеся связанные треугольные слои и слои Кагуме. С момента открытия слоистого кобальтита $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с помощью катионных замещений было синтезировано целое семейство редкоземельных (РЗ) изоморфных соединений $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с тяжелыми РЗ-ионами и Са. Эти соединения демонстрируют большое разнообразие интересных физических и структурных свойств, обусловленных сочетанием в структуре смешанной валентности кобальта и фрустрированных треугольной решетки и решетки Кагуме [5–12].

Фрустрации возникают в системе, когда оказывается невозможным одновременно удовлетворить минимуму энергии парных взаимодействий при обходе замкнутой цепочки с произвольным числом спинов. Они возник-

ают в цепочке, для которой произведение констант спин-спиновых взаимодействий вдоль цепочки отрицательно. Таким образом, фрустрации являются следствием определенной топологии кристаллической структуры (геометрические фрустрации) и часто приводят к вырождению основного состояния системы [13]. Простейшим примером является фрустрированная система из трех спинов с одинаковыми по модулю отрицательными константами спин-спинового взаимодействия J_{ij} .

РЗ кобальтиты позволяют изучать фундаментальные проблемы физики твердого тела и магнетизма, такие как нетривиальные основные состояния, особенности фазовых переходов и эффекты ближнего порядка при наличии фрустрированных и конкурирующих обменных взаимодействий, спиновый кроссовер, переход металл-диэлектрик, и др. Кроме того, $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ и его производные проявляют большую химическую подвижность, обнаруживая способность к обратимой сорбции и десорбции кислорода [14–16]. С помощью сверхвысокого давления в процессе на кислоразживания был достигнут рекордно высокий избыток кислорода с $x \approx 1.56$ для $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [17], превышающий известные для других оксидных материалов показатели.

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 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 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 РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $R\bar{6}3mc$ пространственной группой [18–20] (в некоторых работах используется тригональная группа $P31c$ [21,22]). В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои Кагоме. Более крупные октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке занимают катионы R^{3+} и Ba^{2+} соответственно. В бесконечной плоской сетке из связанных треугольников фрустрации в магнитной системе приводят к вырожденному основному состоянию и отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [13]. 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 [23–26].

Y — кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, испытывает структурный переход при $T_S = 313$ K, приводящийся к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$), и сопровождается 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 [27–30]. Ниже структурного перехода в $YBaCo_4O_7$ наблюдается появление трехмерного антиферромагнитного упорядочения в Со-подсистеме при $T_N \approx 110$ K с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [5,13,31]. При дальнейшем понижении температуры наблюдаются еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70$ K [32], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме [13]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры $\theta_{CW} = -508$ K и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [5,13].

Структура РЗ-кобальтитов в гексагональной фазе изучена достаточно подробно и значительно меньше — в искаженной орторомбической фазе. 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. Характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе, а также его изменение при отклонении от стехиометрии исследованы в работах [25,26,30,33]. Исследования системы $YBaCo_4O_{7+x}$ показали, что при небольшом отклонении от стехиометрии структура остается неискаженной гексагональной, фрустрации сохраняются и как следствие магнитный переход в Со-подсистеме

быстро размывается (если вообще сохраняется переход с дальним магнитным порядком) [25]. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии. В частности, было обнаружено, что упругие и магнитные свойства слоистых кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ в очень сильной степени зависят от избытка кислорода [25]. Зависимость упругих и магнитных свойств от избытка кислорода, а также взаимосвязь структурного и магнитного фазовых переходов, исследовались для кобальтитов $DyBaCo_4O_{7+x}$ [34] и $ErBaCo_4O_{7+x}$ [26,35].

Целью настоящей работы было исследование структурных и упругих характеристик стехиометрического кобальтита $TmBaCo_4O_7$, содержащего два типа магнитных ионов, и последующее сравнение со стехиометрическим кобальтитом $YBaCo_4O_7$. Влияние РЗ-подсистемы и ее взаимодействия с Со-подсистемой на фазовые переходы и физические свойства в слоистых кобальтитах сложного состава практически не исследованы. РЗ ион приводит, как правило, к существенному изменению магнитной анизотропии, которая, наряду с искажением структуры, влияет на установление дальнего магнитного порядка во фрустрированных системах.

2. Образцы и экспериментальная техника

Поликристаллические образцы $TmBaCo_4O_7$ для исследований были синтезированы по керамической технологии. При синтезе использовались оксиды Tm_2O_3 , $BaCO_3$ и Co_3O_4 , которые были предварительно отожжены на воздухе при 800, 400 и 700°C, соответственно. Синтез проводился на воздухе в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100°C с промежуточным перетиранием. Каждая стадия завершалась закалкой образца от 900–950°C, которая заключалась в резком охлаждении нагретого образца до температуры жидкого азота (см. детали в [36]). После синтеза и закалки от 900–950°C, содержание кислорода в керамических образцах кобальтитов лежит обычно в диапазоне $x \sim 0.05–0.10$, поэтому для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергаются дополнительной термообработке [37]. В настоящей статье приводятся результаты исследования „as prepared“ образца $TmBaCo_4O_7$, закаленного от 900–950°C и не подвергавшегося дополнительной термообработке. При дополнительной термообработке кобальтитов меняется содержание кислорода и его распределение, что приводит к изменению величины и характера искажения структуры и всех физических свойств. Влияние дополнительной термообработки на физические характеристики $TmBaCo_4O_{7+x}$ требует отдельного исследования и не является предметом настоящей статьи.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием, основанном на растворении образца в растворе кислоты и последующем восстановлении высоковалентного кобальта Co^{3+} соответствующим восстановителем [25]. Для этого 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дозированным электронной поршневой бюреткой. Конечная точка титрования (точка эквивалентности) определялась по измерению скачка ЭДС обратимого гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода (платиновый электрод) и электрода сравнения (каломельный электрод с двойным солевым мостиком), погруженных в исследуемый раствор. Весь процесс титрования проводился на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [26]).

Йодометрическое титрование образцов кобальтитов с различными РЗ-ионами показало, что содержание кислорода в образцах зависит как особенностей термообработки, так и от типа РЗ-иона. После синтеза и закалки от 900–950°С керамики $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с ионами от Dy до Er имеют, как правило, небольшой избыток кислорода, а с более тяжелыми ионами Tm–Lu, близки к стехиометрическим. В закаленном кобальтите $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ содержание кислорода близко к стехиометрическому $x \approx 0$, а отжиг вакууме приводит к дефициту кислорода на уровне $x \approx -0.06$.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились на поликристаллических порошковых образцах на дифрактометре Stoe с монохроматором на первичном пучке ($\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение). Температурные рентгеновские измерения проводились на дифрактометре „Гейгерфлекс“ (Япония) на излучении CoK_{α} без монохроматора с проточным криостатом „Oxford Instruments“ (Англия), позволяющим получать и поддерживать температуру с точностью 0.1 К в интервале (77–300) К. Образец крепился на хладопроводе, охлаждаемом струей жидкого азота, и расположенном в вакууме.

Модуль Юнга $E(T)$ и коэффициент внутреннего трения $q^{-1}(T)$ измерялись методом составного резонатора на частоте ~ 100 kHz в интервале температур 80–280 К на оригинальной автоматизированной установке (более подробное описание см. в [30]).

Монокристалл кварца и образец, образующие составной резонатор, склеивались клеем БФ-2 с последующей полимеризацией. Образец имел форму параллелепипеда с сечением 2×3 mm, а длина его (~ 10 –12 mm) подбиралась такой, чтобы собственные частоты кварца и образца совпадали с точностью $\sim 5\%$. Если эти частоты

близки, то в месте склейки механические напряжения равны нулю, и влиянием клея можно пренебречь.

Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния (точность измерения температуры ± 0.03 К), а температурный шаг и выдержка (не менее 10–15 min) в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Структурные исследования образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ представляют интерес и с точки зрения обнаружения искажения структуры, снимающей фрустрации, и для выявления природы структурного перехода в семействе РЗ-кобальтитов. При комнатной температуре все линии на рентгенограмме исследуемого образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ индцировались в рамках гексагональной структуры (рис. 1; образец содержал небольшое количество $\sim 3\%$ оксида тулия). Качество описания рентгенограммы можно оценить по параметру $\chi^2 = 1.4$ (исключены при описании области примесных линий от держателя образца и примесной фазы).

При понижении температуры наблюдалось искажение структуры, и расщепление всех линий на рентгенограмме при $T = 80$ К соответствует слабо искаженной гексагональной структуре с небольшим ромбическим искажением. Съемка полной рентгенограммы в криостате с приемлемой статистикой требует значительных затрат времени и, что важно, не является необходимой для определения параметров структуры в случае уже установленной симметрии. В интервале температур от 80 К до T_S , как установлено, структура остается ромбической [13] и для температурных измерений значений параметров a , b и c искаженной элементарной ячейки (далее используются обозначения для орторомбической ячейки) достаточно исследовать зависимости от температуры трех рефлексов.

Полнопрофильный анализ рентгенограммы образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ показал, что при $T = 80$ К он является искаженным и его структура при низких температурах описывается с учетом небольшого ромбического искажения. В интервале температур от 80 К до T_S структура остается ромбической и для температурных измерений ее метрики достаточно исследовать зависимости от температуры трех рефлексов. Величина искажения ϵ_o , также как и параметры a и b ячейки, определялись по одному пику $\{(400) + (260)\}$, который расщепляется при искажении (рис. 2). Для температурных измерений параметра c можно использовать рефлекс (004), который не расщепляется при ромбическом искажении гексагональной структуры (рис. 3). Основные параметры съемки дифракционных пиков: шаг счетчика по углу

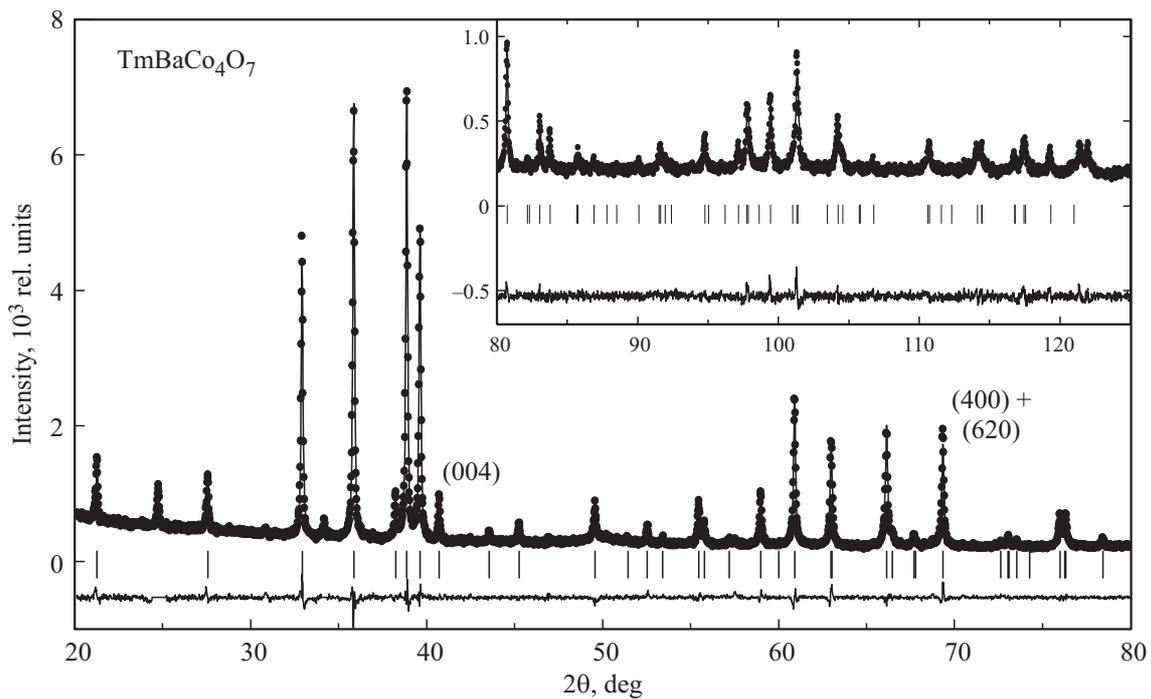


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) рентгенограммы и разность между ними (линии внизу) для закаленного образца $TmBaCo_4O_7$ на $CoK_{\alpha 1}$ -излучении. Штрихами показаны положения Брэгговских пиков согласно пространственной группе. На вставке показана высокоугловая часть рентгенограммы в большем масштабе.

составлял $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$, а время экспозиции в каждой точке выбиралось таким, чтобы набрать достаточную статистику (максимум пика $3-4 \cdot 10^3$), и составляло 20–50 сек в зависимости от интенсивности пика.

Расщепление рефлекса $\{(400) + (260)\}$ дает нам величину искажения $\epsilon_o = (a - b/\sqrt{3})/a = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2)$, ($d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$), где $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ — брэгговские углы соответствующих рефлексов. При $T = 300$ К рефлекс не расщеплен и $d_1 = d_2$ при $b_o = \sqrt{3}a_o$, т.е. образец имеет гексагональную структуру. Таким образом, температура фазового перехода T_S , при которой происходит понижение симметрии кристаллической решетки, лежит ниже 300 К.

При искажении высокоугловая компонента расщепленного рефлекса остается на месте, а возникает дополнительная линия, смещенная на $\Delta(2\theta) \approx 0.2^\circ$ (рис. 1). Расщепление рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ возникает скачком при температуре фазового перехода и практически не меняется при понижении температуры до 80 К. Для второго рефлекса (004) 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 (рис. 2). Рефлекс (004) не расщепляется и располагается достаточно далеко от других рефлексов, поэтому по его профилю отчетливо видно двухфазное состояние, когда в малом диапазоне температур $\approx (5-10)$ К вблизи T_S сосуществуют обе фазы. Изменения параметров решетки Tm кобальтита с температурой приведено на рис. 4. Для удобства сравнения показаны относительные из-

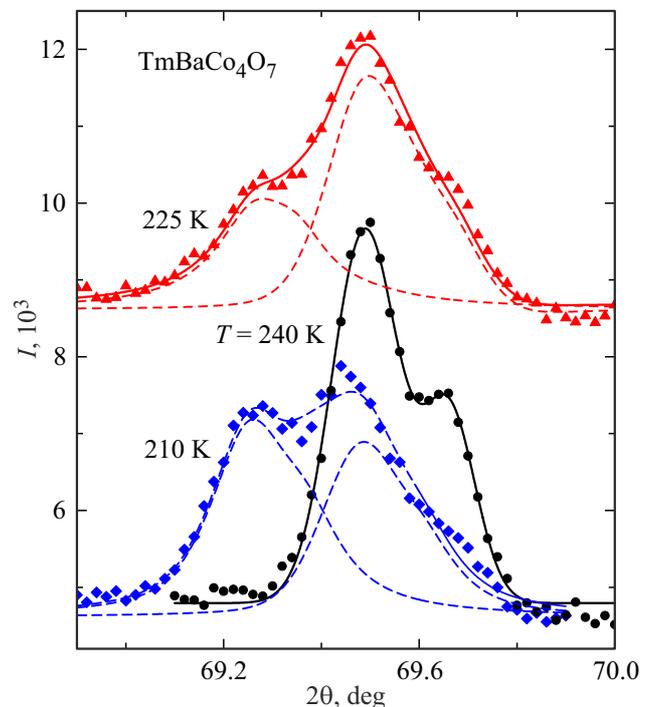


Рис. 2. Экспериментальный (точки) и рассчитанный (линии) дифракционные пики $\{(400) + (260)\}$ на $CoK_{\alpha 1,2}$ -излучении стехиометрического образца $TmBaCo_4O_7$ в гексагональной ($T = 240$ К) и орторомбической ($T = 210$ К; пунктирные кривые — компоненты расщепленного при искажении пика) фазе. Рефлекс при 225 К соответствует двухфазному состоянию (сдвинут по оси абсцисс для удобства сравнения).

менения всех параметров решетки $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$ (кривые 1–3), объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривая 4) и величины ромбического искажения $\varepsilon_o = \Delta a/a - \Delta b/b$ (кривая 5), нормированные на их значения при $T = 300$ К. Например, $\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0$ ($\Delta a(T) = a(T) - a_0$; $a_0 = a(T = 300 \text{ К})$). Использование относительных изменений параметров позволяют также исключить влияние возможной систематической ошибки. Относительная ошибка измерения параметров $\delta a_i/a_i$ и ромбической деформации $\delta \varepsilon_{io}/\varepsilon_o$ (которая не зависит от юстировки) составляет $\approx 1-2 \cdot 10^{-4}$, относительная ошибка для объема, которая складывается из ошибок всех параметров, может быть заметно больше.

Для закаленного $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ наблюдается нетривиальное поведение параметра a , который падает при повышении температуры и не испытывает скачка при фазовом переходе. Данная ситуация характерна также и для Er -кобальтита. Параметры b и c при T_S испытывают скачки ($\Delta b/b \approx 3.5 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -4.0 \cdot 10^{-3}$), что приводит к скачку объема $\Delta V/V \approx -0.5 \cdot 10^{-3}$. В области $T < T_S$ при нагреве параметры b и a меняются мало и одинаковым образом, тогда как параметр c растет. В результате, при повышении T величина искажения ε_o остается постоянной и испытывает скачок $\Delta \varepsilon_o \approx -3.5 \cdot 10^{-3}$ только в районе фазового перехода, температура которого лежит в диапазоне $\approx 220-240$ К.

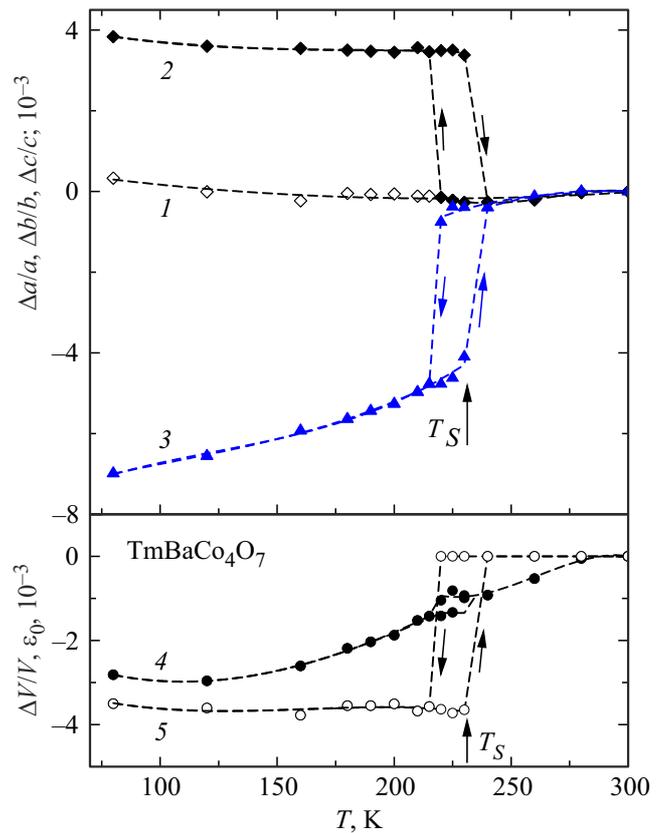


Рис. 4. Относительные изменения параметров решетки (кривая 1 — $\Delta a/a$, 2 — $\Delta b/b$, 3 — $\Delta c/c$), объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривая 4) и степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривая 5) с температурой закаленного образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$. Все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300$ К.

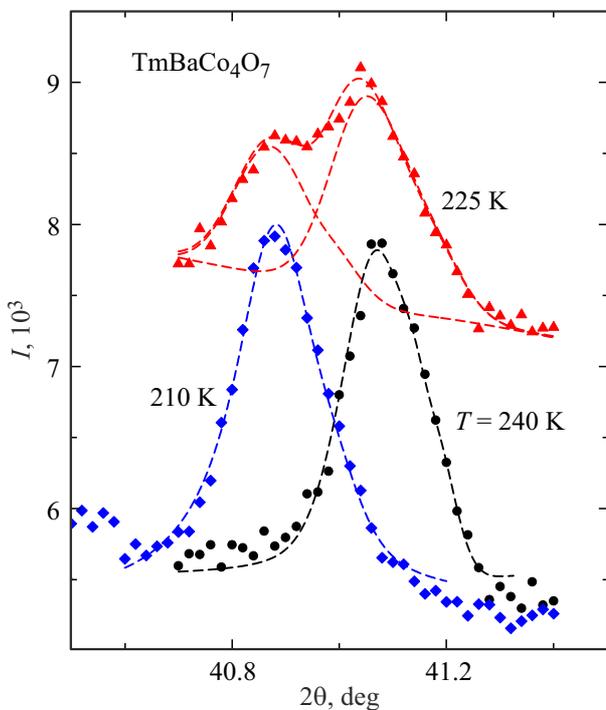


Рис. 3. Экспериментальный (точки) и рассчитанный (линии) дифракционные пики (004) на $\text{CoK}\alpha_{1,2}$ -излучении стехиометрического образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ в гексагональной ($T = 240$ К) и орторомбической ($T = 210$ К) фазе. Рефлекс при 225 К соответствует двухфазному состоянию (сдвинут по оси абсцисс для удобства сравнения).

В области структурного фазового перехода обнаруживается двухфазное состояние, когда одновременно сосуществуют высоко- и низкотемпературные фазы, что характерно для других ранее изученных кобальтитов [26]. Отметим, что у $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ параметр c продолжает увеличиваться с меньшей скоростью и выше фазового перехода вплоть до комнатной температуры. Таким образом, при нагреве до T_S изменение объема (объемное тепловое расширение) в этом соединении обусловлено, в основном, увеличением параметра c , а после T_S — ростом всех параметров решетки.

3.2. Упругие свойства

Упругие модули очень чувствительны к фазовым переходам различной природы [30] и их температурные зависимости, позволяют регистрировать как температуру перехода, так и влияние на переход различных факторов. Далее будут рассмотрены температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для закаленного от $900-950^\circ\text{C}$ соединения $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$. Температурные зависимости $\Delta E(T)/E_0$ обнаруживают

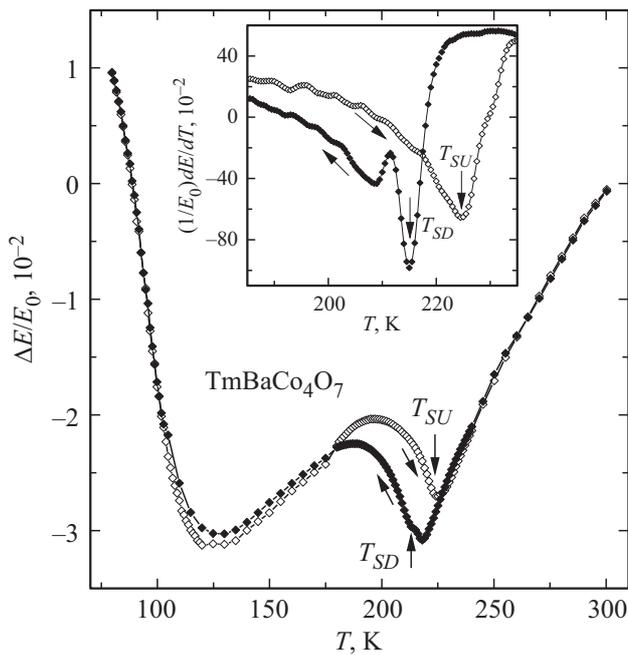


Рис. 5. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ от температуры для закаленного образца $TmBaCo_4O_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость производной модуля Юнга от температуры $(1/E_0)dE/dT$ в области структурного перехода.

различное поведение для различных соединений этого семейства [37,38].

Для удобства сравнения с ранее исследованными соединениями на рис. приводятся относительные изменения модуля Юнга с изменением температуры: $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T = 300\text{ K})$), нормированные на значение E_0 при $T = 300\text{ K}$. Структурный фазовый переход в закаленном образце $TmBaCo_4O_7$ обуславливает смягчение модуля Юнга при понижении температуры, которое начинается значительно выше температуры фазового перехода (рис. 5) и сопровождается аномалией на кривой $\Delta E(T)/E_0$ в районе структурного перехода $T_S = 220\text{ K}$. Таким образом, наличие смягчения и выраженного минимума на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при понижении температуры свидетельствуют о фазовом переходе. Кроме того, структурный переход сопровождается значительным гистерезисом, при котором кривая вблизи T_S , соответствующая охлаждению образца, проходит ниже кривой, соответствующей нагреванию.

Для определения температуры структурного фазового перехода и величины гистерезиса мы использовали температурные зависимости производной $(1/E_0)dE(T)/dT$, где температура перехода соответствовала минимуму производной (вставка на рис. 4). Температура структурного перехода, определенная по экстремумам производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$, составляет $T_{SU} \approx 225\text{ K}$ и $T_{SD} \approx 215\text{ K}$ при нагреве и охлаждении, соответственно, т.е. переход сопровождается температурным гисте-

резисом около 10 К. Отметим также более затянутый двухступенчатый характер перехода при охлаждении, тогда как при нагреве переход более резкий. Такая особенность аномалий модуля Юнга наблюдалась нами ранее при мартенситном переходе в сплавах с памятью формы [39].

На зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (рис. 6) наблюдаются скачки при температурах близких к температурам переходов T_{SU} , T_{SD} , полученных по кривым $\Delta E(T)/E_0$. Скачки на кривых $q^{-1}(T)$ соответствуют на наш взгляд, размытым или „сглаженным“ λ — аномалиям для совершенного образца. При этом верх ступеньки на зависимости $q^{-1}(T)$ („размывая“ λ — аномалия) ниже на 5 К минимума производной модуля Юнга $(1/E_0)dE(T)/dT$.

Искажение структуры стехиометрических образцов $RBaCo_4O_{7+x}$ за счет структурного перехода приводит к снятию фрустраций, что должно способствовать установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. Действительно, для искаженных и близких к стехиометрическим образцов $YBaCo_4O_7$ наблюдается скачок $\Delta E/E_0$ (или максимум на производной $(1/E_0)dE/dT$) и большой максимум на зависимости $q^{-1}(T)$ в области фазового перехода $T_N \sim 105\text{ K}$. И для стехиометрического Er -кобальтита наблюдаются выраженные аномалии упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода в Co -подсистеме. Ожидалось, что стехиометрический образец $TmBaCo_4O_7$ также будет обнаруживать четко выраженный магнитный переход, сопровождаемый ано-

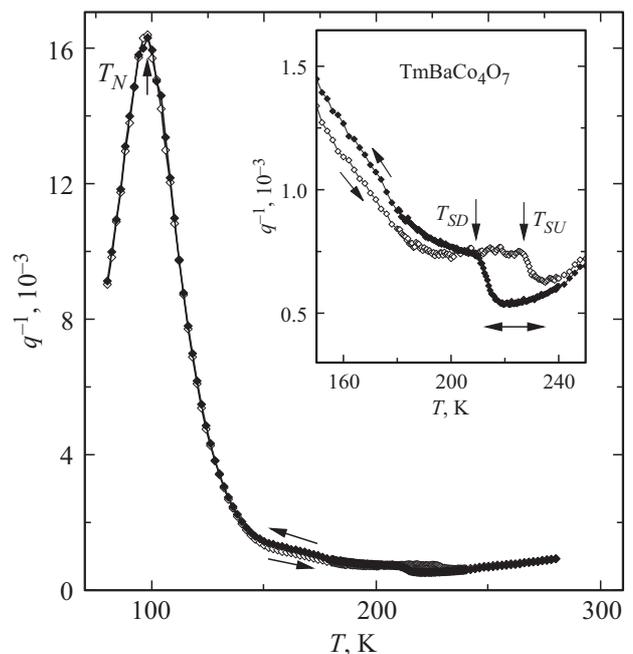


Рис. 6. Температурная зависимость внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для закаленного образца $TmBaCo_4O_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке более подробно показана область структурного перехода.

малиями упругих свойств в области T_N . Детальные исследования $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ показывают отсутствие аномалии на температурной зависимости модуля Юнга в районе $T_N \sim 100$ К, где ожидается магнитный фазовый переход. Однако для исследуемого образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ имеется довольно большой температурный ход $\Delta E(T)/E_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ в интервале 80–120 К, на фоне которого трудно зарегистрировать небольшую аномалию $\delta E(T_N)/E_0 < 10^{-2}$. На кривой внутреннего трения $q^{-1}(T)$ при этом наблюдается выраженный максимум $\approx 16 \cdot 10^{-3}$ при $T_{\max} = 96$ К, совпадающий при нагреве и охлаждении и часто сопровождающий магнитный фазовый переход. Таким образом, в исследуемом образце дальний магнитный порядок, по-видимому, не устанавливается и можно предполагать только наличие развитого ближнего порядка.

4. Заключение

В фрустрированных и низкоразмерных системах на установление дальнего магнитного порядка существенно влияют различные слабые взаимодействия и возмущения, такие как небольшое искажение структуры, магнитная анизотропия, вносимая РЗ-ионом, беспорядок различной природы и др. Небольшое искажение структуры в стехиометрических РЗ-кобальтатах за счет структурного перехода снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Со подсистеме ниже T_S [23,25]. Действительно, для искаженных и близких к стехиометрическим образцов YBaCo_4O_7 наблюдаются скачок $\Delta E/E_0$ (или максимум на производной $(E_0^{-1})dE/dT$) и большой максимум на зависимости $q^{-1}(T)$ в области фазового перехода $T_N \sim 105$ К. Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, и фрустрации в системе сохраняются. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов.

Для стехиометрических кобальтитов RBaCo_4O_7 с ионами Y, Ho, Er (в отличие от Ду-кобальтата) температурные зависимости модуля Юнга и коэффициента внутреннего трения обнаруживают общие закономерности [34]. Схожесть упругих аномалий этих кобальтитов позволяет предположить, что магнитное поведение их кобальтовой подсистемы одинаково. Величина скачка в области T_N несколько варьируется для стехиометрических РЗ-кобальтитов, а для нестехиометрических соединений скачки размываются и уменьшаются по величине (аномалии часто проявляются только на производной $(1/E_0)dE/dT$).

Поведение стехиометрического Тм-кобальтата, согласно настоящим исследованиям, обнаруживает заметное отличие. Стехиометрический образец $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$, также как Y аналог, демонстрирует искажение структуры ниже $T_S = 220$ К. Согласно рентгеновским ис-

следованиям характер искажения структуры образца $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ при переходе аналогичен: параметр $\Delta a/a$ особенности 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 у стехиометрического образца YBaCo_4O_7 . Однако для $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ аномалия при $T_N \approx 105$ К практически не наблюдается ни на зависимости упругого модуля $\Delta E/E(T)$, ни на его производной. Только на кривой внутреннего трения $q^{-1}(T)$ наблюдается выраженный максимум $\approx 16 \cdot 10^{-3}$ при $T_{\max} = 96$ К, что может быть связано с развитым дальним порядком.

Таким образом, характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтатах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ зависят не только от искажения структуры, определяемого избытком кислорода, но, по-видимому, и от величины и знака магнитной анизотропии, вносимой РЗ-подсистемой. Представляет интерес, на наш взгляд, дальнейшее исследование слоистых кобальтитов с другими РЗ-ионами, имеющими различную величину и знак магнитной анизотропии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Schiffer, A.P. Ramirez. *Comm. Condens. Matter 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] M. Valldor, N. Hollmann, J. Hemberger, J.A. Mydosh. *Phys. Rev. B* **78**, 2, 024408 (2008).
- [12] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, J.R. Frade, P.J. Nuñez. *Solid State Electrochem.* **9**, 547 (2005).
- [13] D.D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P.W. Stephens, H. Zheng, J.F. Mitchell, L.C. Chapon. *Phys. Rev. B* **83**, 9, 094412 (2011).
- [14] M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.H. Huang, M. Valkeapää, H. Fjellvag. *Chem. Mater.* **18**, 2, 490 (2006).

- [15] S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, H. Yamauchi. *Chem. Mater.* **20**, 20, 6378 (2008).
- [16] E.V. Tsipis, D.D. Khalyavin, S.V. Shiryaev, K.S. Redkina, P. Núñez. *Mater. Chem. Phys.* **92**, 1, 33 (2005).
- [17] S. Rasanen, H. Yamauchi, M. Karppinen. *Chem. Lett.* **37**, 6, 63 (2008).
- [18] 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).
- [19] E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, V.V. Kharton. *J. Solid State Chem.* **182**, 3, 640 (2009).
- [20] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Смоленцев, В.С. Данилович, Н.В. Подберезская. *ЖСХ* **49**, 6, 1108 (2008).
- [21] 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).
- [22] D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **80**, 14, 144107 (2009).
- [23] M. Markina, A.N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Yeda. *J. Magn. Magn. Mater* **322**, 9–12, 1249 (2010).
- [24] M. Valldor, Y. Sanders, W. Schweika. *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 1, 012076 (2009).
- [25] З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров. *ЖЭТФ* **153**, 5, 782 (2018).
- [26] З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко. *ЖЭТФ* **160**, 5, 689 (2021).
- [27] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A.N. Sokolov, A.N. Vasiliev. *J. Magn. Magn. Mater* **300**, 1, 98 (2006).
- [28] 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).
- [29] A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, D. Khomskii. *Phys. Rev. B* **74**, 16, 165110 (2006).
- [30] З.А. Казей, В.В. Снегирев, А.С. Андреев, Л.П. Козеева. *ЖЭТФ* **140**, 2, 282 (2011).
- [31] M.J.R. Hoch, P.L. Kuhns, S. Yuan, T. Besara, J.B. Whalen, T. Siegrist, A.P. Reyes, J.S. Brooks, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **87**, 6, 064419 (2013).
- [32] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 5, 054707 (2006).
- [33] З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко, К.С. Пигальский, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров. *ФТТ* **60**, 12, 2459 (2018).
- [34] З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева. *ЖЭТФ* **149**, 1, 155 (2016).
- [35] З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко. *Письма в ЖЭТФ* **112**, 3, 189 (2020).
- [36] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.Н. Лавров, Н.В. Подберезская. *Неорг. материалы* **49**, 6, 668 (2013).
- [37] Z.A. Kazei, V.V. Snegirev, A.A. Andreev, L.P. Kozeeva, M.Yu. Kameneva. *Solid State Phenomena* **233**, 145 (2015).
- [38] Z.A. Kazei, V.V. Snegirev, L.P. Kozeeva, M.Yu. Kameneva. *Solid State Phenomena* **190**, 482 (2012).
- [39] З.А. Казей, В.В. Снегирев. *ФТТ* **61**, 7, 1223 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская