

05,11

Неравновесные состояния и аномалии модуля Юнга в редкоземельных кобальтитах RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Dy} - \text{Er}, \text{Y}, \text{Lu}$), обусловленные ближним магнитным порядком

© З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева

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

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

(Поступила в Редакцию 19 июля 2013 г.)

Проведены экспериментальные исследования упругих свойств редкоземельных кобальтитов RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Lu}$), которые обнаруживают значительные гистерезисные и необратимые эффекты на зависимостях модуля Юнга в широком температурном диапазоне (80–280) К между температурами структурного и магнитного фазовых переходов. Эти эффекты свидетельствуют о том, что ближний магнитный порядок в Со-подсистеме исследованных РЗ-кобальтитов развивается постепенно ниже структурного фазового перехода, когда искажение структуры снимает фрустрацию обменных взаимодействий в решетке Кагоме и треугольной решетке. При температуре магнитного фазового перехода наблюдаются слабые и сглаженные аномалии модуля Юнга, которые коррелируют с низкой размерностью и фрустрацией обменных взаимодействий в Со-подсистеме исследуемых РЗ-кобальтитов.

1. Введение

Семейство редкоземельных (РЗ) кобальтитов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (R — РЗ-ион, Y), обнаруживающее необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в 3d-подсистеме, интенсивно исследуется в последнее десятилетие [1–3]. Геометрическая фрустрация, возникающая вследствие определенной топологии некоторых кристаллических структур, играет решающую роль в формировании необычных основных магнитных состояний. Сосуществование дальнего магнитного порядка и фаз с корреляциями ближнего порядка, таких как спиновый лед, спиновое стекло и спиновая жидкость, является отличительной чертой сильно фрустрированных систем [4]. В ряде случаев фрустрации частично или полностью снимаются искажениями кристаллической структуры и тогда при конечной температуре устанавливается дальний магнитный порядок. Хорошо известной структурной топологией, приводящей к геометрической фрустрации, является двумерная решетка Кагоме, состоящая из треугольников, соединенных углами.

Для РЗ-кобальтитов с РЗ-ионами Y и Ho при высоких температурах вначале была предложена гексагональная структура Rb_3mc [5–7]. Однако согласно последним исследованиям структура лучше описывается в рамках тригональной пространственной группы R31c [8,9], являющейся подгруппой пространственной группы Rb_3mc . Исходная гексагональная структура Rb_3mc является примером так называемой каркасной кристаллической структуры, образованной тетраэдрами CoO_4 , объединенными общими углами, в которой катионы R и Ba занимают октаэдрические и кубооктаэдрические позиции соответственно в трехмерной тетраэдрической сетке. Кристаллическая структура RBaCo_4O_7 состоит из чере-

дующихся слоев решетки Кагоме и треугольной решетки для ионов кобальта. Ионы кобальта присутствуют в структуре в двух зарядовых состояниях Co^{3+} и Co^{2+} в соотношении 1 : 3. Такое же соотношение характерно для кристаллографических позиций в треугольной решетке $\text{Co1}(2a)$ и решетке Кагоме $\text{Co2}(6c)$, так что между этими позициями ниже некоторой критической температуры может ожидать некоторая зарядовая непропорциональность.

При понижении температуры структура РЗ-кобальтитов испытывает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода первого рода, сопровождаемого аномалиями магнитных и электрических свойств. Критическая температура структурного фазового перехода T_s монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ-иона от 310 К для Y - до 165 К для Lu -соединений [10–12], так что начиная с Er -кобальтита фазовый переход происходит при температуре ниже 280 К. Для низкотемпературной фазы различными авторами была определена орторомбическая R31c или моноклинная Cs симметрия, первая из которых имеет место для большинства соединений семейства [9]. Величина ромбического искажения невелика и для Yb -кобальтита, например, составляет $(a - b/\sqrt{3})/a = -6.1 \cdot 10^{-3}$ ($a \approx a_h$, $b \approx \sqrt{3}a_h$, $a_h = b_h = 6.26539 \text{ \AA}$) [8].

Остается открытым вопрос о природе и движущем механизме структурного фазового перехода. Одним из наиболее вероятных считается механизм фазового перехода „типа смещения“ который состоит в относительном вращении в кристаллической решетке единичных жестких полиэдров без их искажения [8]. Для описания этого перехода была разработана специальная теория в рамках так называемой модели „rigid unit mode“ (RUM) [13,14]. Основная идея RUM модели состоит в том, что в кристалле существует колебательная мода, которая может

распространяться без искажения полиэдров. Фононы, связанные с этими RUM модами, имеют очень низкую энергию и могут являться мягкими модами фазовых переходов „типа смещения“.

Искажение структуры при фазовом переходе в РЗ-кобальтатах меняет геометрию обменных связей и прежде всего снимает их фрустрацию, что должно сказываться на магнитных фазовых переходах в Со-подсистеме, которые имеют место при $T_N < T_s$ [11,15]. Структурные и магнитные фазовые переходы в семействе РЗ-кобальтитов исследовались различными методами, главным образом магнитными и калориметрическими [11]. Много работ посвящено исследованию природы и особенностей различных транспортных свойств в этих системах с переменной валентностью [16,17]. Отметим, однако, что часто аномалии соответствующих термодинамических свойств при фазовых переходах, особенно магнитных, слабо выражены на фоне других вкладов, например фононном, и не позволяют надежно исследовать влияние на фазовые переходы различных факторов. По этой причине, по-видимому, экспериментальные данные о фазовых переходах в семействе РЗ-кобальтитов до настоящего времени не являются достаточно полными и достоверными. При этом упругие свойства, модуль Юнга и внутреннее трение, которые очень чувствительны к наличию фазовых переходов различной природы, для этих систем практически не изучены. Нами были выявлены закономерности аномалий упругих свойств серии РЗ-кобальтитов в области структурных фазовых переходов [18], и в частности обнаружено, что величина скачка модуля Юнга при фазовом переходе значительно меняется при движении по РЗ ряду от Lu к Er. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей упругих свойств в области магнитных фазовых переходов в РЗ-кобальтатах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с ионами Dy, Ho, Er, Y, Lu.

2. Образцы и экспериментальная техника

Исследования упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($R = \text{Dy}-\text{Er}, \text{Y}, \text{Lu}$), синтезированных по керамической технологии с многократным обжигом на воздухе. Для твердофазного синтеза использовались оксиды R_2O_3 (ос.ч.), Co_3O_4 (ч.д.а.), BaCO_3 (ос.ч.), предварительно отожженные при температуре 800, 700 и 500°C соответственно. Стехиометрическую смесь исходных компонентов тщательно перетирали в агатовой ступке, используя ацетон, загружали в корундовый тигель, уплотняли и помещали в печь с омическим нагревом. Отжиг проводили многоступенчато при температурах 850–900–950–1000–1050°C по 20 h при каждой температуре с промежуточным перетиранием. Взвешивание образца до и после отжига на каждой ступени свидетельствует о том, что при 870°C практически полностью происходит декарбонизация BaCO_3 . На окончательном

этапе порошок прессовали в таблетки и отжигали при 1100°C в течение 50–70 h, после чего охлаждали с выключенной печью до комнатной температуры. Содержание кислорода в керамиках после такого отжига было близко к 7.0.

Фазовый состав контролировался рентгенографически на дифрактометре „Stoe STADI-P“ на $\text{CoK}\alpha_1$ излучении с точностью $\sim 1\%$. Все линии на рентгенограммах образцов $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с ионами Dy–Er, Y, Lu при комнатной температуре индиферировались с рамках тригональной или слабо искаженной тригональной структуры, кроме одной примесной линии неустановленной фазы (относительная интенсивность $\sim 3\%$). Значения параметров элементарной ячейки a_h и c_h , определенные по рефлексам (205) и (420), совпадали с литературными данными. Плотность керамических образцов составляла (75–80)% от рентгеновской. Поликристаллические образцы позволяли проводить измерения упругих свойств непосредственно вблизи T_s , где для кристаллов измерения вдоль „мягкого“ направления могут быть осложнены из-за большого поглощения звука.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте ~ 110 kHz в интервале температур 80–300 K. 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 K. Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Управление экспериментом и первичная обработка проводилась на стандартном IBM совместимом компьютере с интерфейсом IEEE-488 с использованием оригинального программного обеспечения.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Модуль Юнга и внутреннее трение. Упругие свойства исследуемых РЗ-кобальтитов обнаруживают ряд особенностей, которые закономерно меняются при изменении типа РЗ-иона. При этом свойства Y- и Er-кобальтитов с одной стороны и Ho- и Dy-кобальтитов с другой достаточно похожи. Обсудим прежде всего упругие свойства Y- и Er-кобальтитов. На рис. 1 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 кобальтитов с ионами Y и Er. Для удобства сравнения зависимости $\Delta E(T)/E_0$ для всех образцов нормированы на значения E_0 при $T = 280 \text{ K}$ в начале температурных измерений (если не указано иное). Номера кривых на этом и

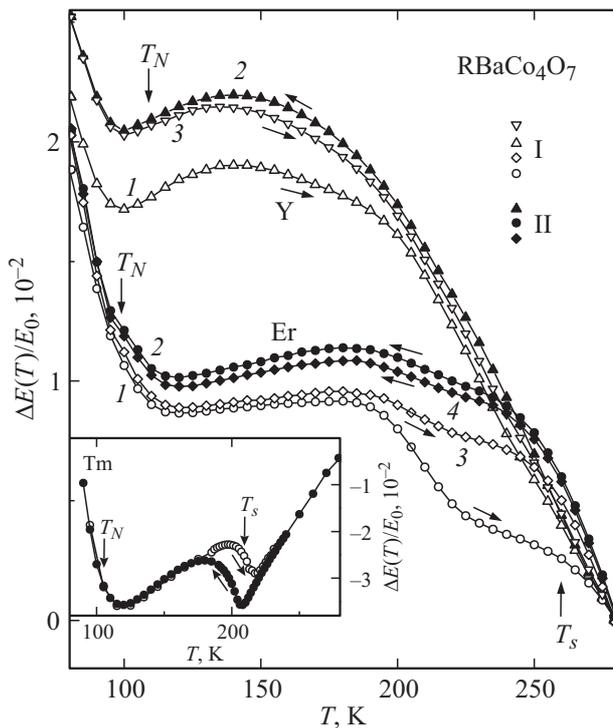


Рис. 1. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ $YBaCo_4O_7$ и $ErBaCo_4O_7$ от температуры при нагреве (I) и охлаждении (II). 1–4 измерены при последовательном термоциклировании состояния, полученного закалкой от комнатной температуры. Температурная зависимость модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ $TmBaCo_4O_7$ показывает конкуренцию двух вкладов в области структурного и магнитного переходов (вставка).

следующих рисунках соответствуют последовательности температурных циклов в данной серии; серия измерений, начинающаяся с низких температур, соответствует быстро охлажденному (закаленному) состоянию образца.

Структурный фазовый переход в РЗ-кобальтатах, как было установлено ранее, сопровождается смягчением (уменьшением) модуля Юнга при понижении температуры, которое начинается значительно выше T_s , а затем обратным скачком вверх при T_s и последующим ростом [18]. Это хорошо видно на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ Tm -кобальтита, показанной на вставке на рис. 1. Магнитный фазовый переход также сопровождается смягчением модуля Юнга при понижении температуры, начинающимся значительно выше T_N . Таким образом в интервале между двумя температурами T_s и T_N имеются две противоположные тенденции роста и уменьшения модуля Юнга. Смягчение модуля Юнга $TmBaCo_4O_7$ при понижении температуры начинается с комнатной температуры, достигает максимальной величины $\Delta E(T)/E_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ при $T_{min} \sim 210$ К, сопровождается обратным скачком и ростом и вблизи, и ниже T_s , а затем при дальнейшем понижении температуры опять сменяется смягчением.

Для Y- и Er-кобальтитов смягчение, обусловленное постепенным развитием магнитного порядка, невелико и приводит к уменьшению фонного вклада, так что

результатирующее смягчение модуля наблюдается только ниже 150–170 К. При этом величина смягчения, а также значение $\Delta E(T)/E_0$ при 80 К для этих кобальтитов существенно зависят от предыстории измерений, и в частности от термоциклирования и скорости охлаждения образца. Уменьшение амплитуды звуковой волны на порядок в наших экспериментах не приводит к заметным изменениям зависимости $\Delta E(T)/E_0$ в исследуемой области температур.

Зависимость $\Delta E(T)/E_0$ для Y-образца, быстро охлажденного от комнатной температуры до температуры жидкого азота (закалка, кривая 1), проходит заметно ниже, чем для медленно охлажденного образца (кривая 3; обе кривые измерены при нагреве образца). Разница между двумя кривыми (величина „упругого гистерезиса“) при $T < 150$ К составляет порядка $3 \cdot 10^{-3}$, уменьшается с повышением температуры и практически пропадает выше 250 К. Исследование показало, что закаленное состояние является метастабильным и практически не релаксирует к медленно охлажденному состоянию при $T < 150$ К. При более высокой температуре $T \sim 180$ К за время порядка 4 h наблюдается изменение закаленного состояния к более равновесному, характеризуемое величиной $\delta(\Delta E(T)/E_0) \approx 6 \cdot 10^{-4}$.

Кривые $\Delta E(T)/E_0$, полученные при медленном охлаждении (кривая 2) и медленном нагреве (кривая 3), также обнаруживают небольшое различие, которое постепенно уменьшается при последующих термоциклированиях. Кривые для закаленных состояний образца, полученных различными способами, также могут различаться в зависимости от предистории. Повторная после термоциклирования закалка образца от комнатной температуры приводит к состоянию, среднему между кривыми 1 и 3.

Для Er-кобальтита наблюдаются аналогичные закономерности, отличие состоит только в большей ширине гистерезиса вблизи 250 К, что может быть связано со структурным фазовым переходом при $T_s = 260$ К. Меньшее изменение модуля $\Delta E(T)/E_0$ в интервале (280–170) К свидетельствует о наличии отрицательного вклада за счет структурного фазового перехода, так что величина $[\Delta E(T)/E_0(Er) - \Delta E(T)/E_0(Y)]$ обнаруживает в районе $T_s = 260$ К аномалии, характерные для структурного фазового перехода. Имеются отличия также в релаксации закаленного состояния: при $T \sim 80$ К за время порядка 2 h изменение составляет $\delta(\Delta E(T)/E_0) \approx -2 \cdot 10^{-4}$, при этом состояние еще более удаляется от медленно охлажденного состояния.

Для Ho- и Dy-кобальтитов необратимые гистерезисные эффекты проявляются сильнее (рис. 2, 3). Для Ho-кобальтита серия температурных измерений на рисунке открывается с медленно охлажденного состояния (кривая 1), которое характеризуется меньшим смягчением и большей величиной модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ при низкой температуре, чем состояние, полученное закалкой от комнатной температуры (кривая 3). При повышении температуры от 80 К разница между этими состояниями

сохраняется вплоть до ~ 200 К, а выше этой температуры закаленное состояние резко приближается в более равновесному, полученному при медленном охлаждении (сравните кривые 1 и 3). Релаксация закаленного состояния со временем для Но-кобальтита более выражена: при $T \sim 80$ К за время порядка 2 h изменение составляет $\delta(\Delta E(T)/E_0) \approx -47 \cdot 10^{-4}$, при этом состояние еще более удаляется от медленно охлажденного состояния (кривая 3s на рис. 2). Заметный гистерезис обнаруживают также кривые, полученные при медленном охлаждении и медленном нагреве образца (кривые 2, 3), причем при последующих термоциклированиях величина гистерезиса несколько уменьшается. Качественно похожее поведение и закономерности обнаруживают зависимости, полученные на более высокой частоте $f = 330$ kHz (кривые 1a–3a).

Для Ду-кобальтита роста модуля Юнга при понижении температуры от комнатной не наблюдается, что может быть связано с более высокой температурой структурного перехода T_s . Величина гистерезиса в области низких температур достигает максимальной для исследованных кобальтитов величины $\Delta E(T)/E_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ и резко уменьшается выше 200 К, обращаясь в ноль при 280 К. В этой серии температурных измерений только начальная кривая 1, соответствующая первому

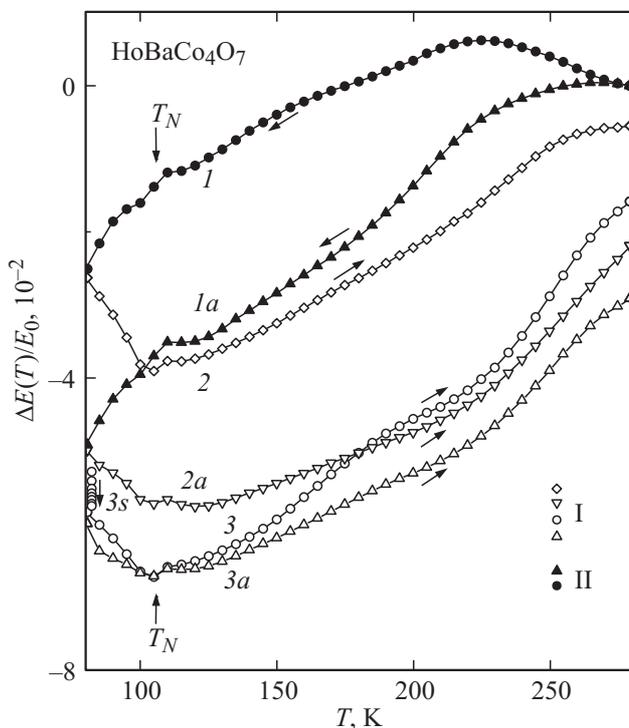


Рис. 2. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ HoBaCo₄O₇ от температуры при нагреве (I) и охлаждении (II). 1–3 измерены при последовательном термоциклировании от комнатной температуры (3s и 3 — при релаксации и последующем нагреве состояния, полученного закалкой от комнатной температуры). 1a–3a измерены в той же последовательности на частоте $f = 330$ kHz.

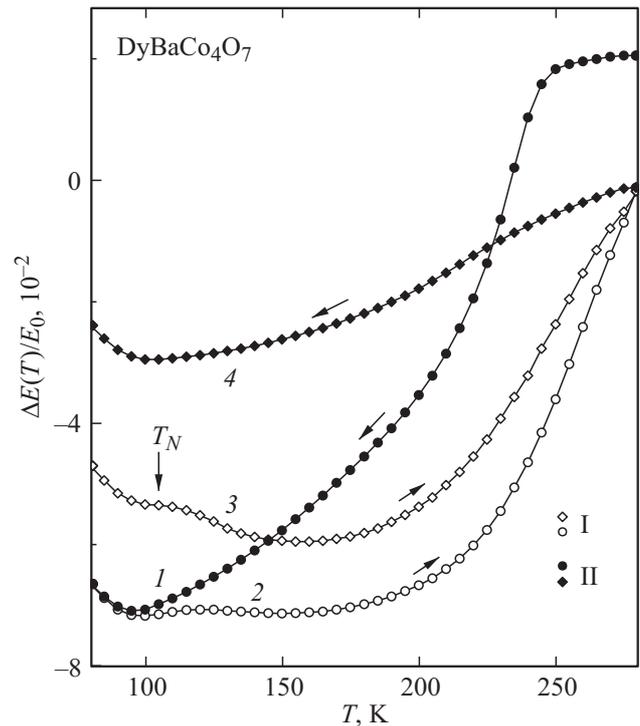


Рис. 3. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ DyBaCo₄O₇ от температуры при нагреве (I) и охлаждении (II). 1–4 измерены при последовательном термоциклировании от комнатной температуры (3 — при нагреве состояния, полученного закалкой от комнатной температуры).

медленно охлажденному состоянию образца, обнаруживает значительный остаточный гистерезис при 280 К.

Коэффициент внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для всех исследованных РЗ-кобальтитов обнаруживает ряд максимумов поглощения (рис. 4–6). Отметим прежде всего сильный максимум в диапазоне $T \sim (80–100)$ К, который начинает резко нарастать ниже температуры $T \sim 110$ К, близкой к температуре магнитного перехода для исследованных кобальтитов. Аналогичный максимум ранее наблюдался также для кобальтитов с ионами Tm, Yb, Lu. Величина этого максимума меняется от $5 \cdot 10^{-3}$ для Y-кобальтита до $8 \cdot 10^{-3}$ для Er-кобальтита. Максимум наблюдается как для закаленных, так и для медленно охлажденных состояний образца, причем в закаленных образцах он становится несколько уже и меньше по величине (см. вставку на рис. 4).

В области комнатной температуры для всех исследованных кобальтитов имеется более или менее выраженный максимум поглощения, который обусловлен, по видимому, наличием структурного фазового перехода. На более высокой частоте $f = 330$ kHz этот максимум смещается в область более высоких температур, что свидетельствует о его релаксационной природе, как показывают измерения на Но-кобальтите (см. вставку на рис. 5). Можно ожидать, что на упругие свойства вблизи структурного фазового перехода сильное влияние будут оказывать структурные домены, возникающие

ниже T_s . Действительно, под действием механических напряжений, обусловленных звуковой волной, происходит перестройка доменной структуры (например, длинные оси доменов выстраиваются вдоль растягивающего механического напряжения), что должно приводить к дополнительному поглощению звука. Сильный максимум $q^{-1}(T)$ в низкотемпературной фазе, связанный с релаксацией структурных доменов, отчетливо наблюдается для РЗ-кобальтитов с более низкими T_s , например, Yb-кобальтите [18]. Кроме того, для всех исследованных кобальтитов повышенное поглощение звука имеется в интервале 150–200 К, где, согласно нейтронным данным [19,20], после снятия фрустраций обменных взаимодействий начинает активно формироваться ближний магнитный порядок.

3.2. Магнитные фазовые переходы в РЗ-кобальтитах $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($R = \text{Dy-Er, Y, Lu}$). Фазовые переходы в семействе кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ исследовались различными методами. Исследование упругих модулей, которые очень чувствительны к наличию фазовых переходов, может дать дополнительную информацию. В отсутствие фазовых переходов постоянные упругой жесткости соединений, как известно, возрастают с понижением температуры, и в области достаточно низких температур этот рост замедляется. Такое изменение упругих постоянных с температурой, являющееся след-

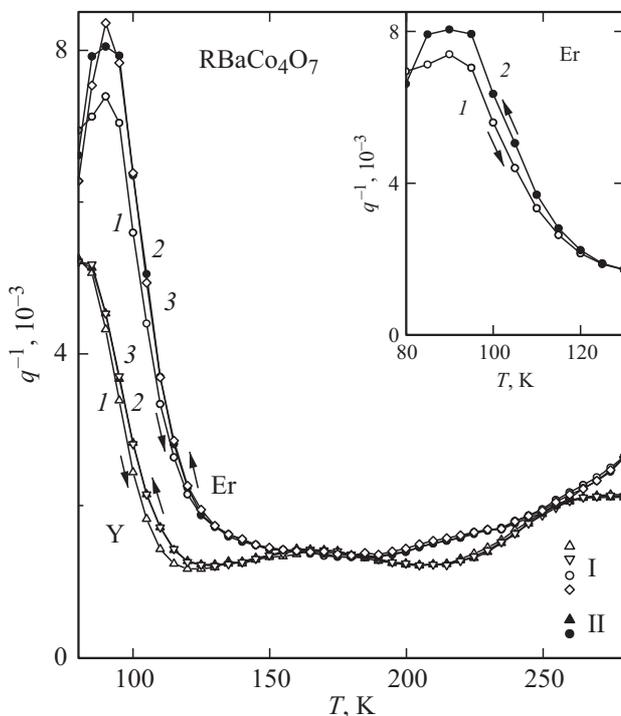


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} YBaCo_4O_7 и $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при нагреве (I) и охлаждении (II). Кривые 1–3, измеренные при последовательном термоциклировании закаленного состояния, соответствуют кривым на рис. 1 (используются те же символы). На вставке сравниваются зависимости для закаленного (1) и медленно охлажденного (2) состояний образца.

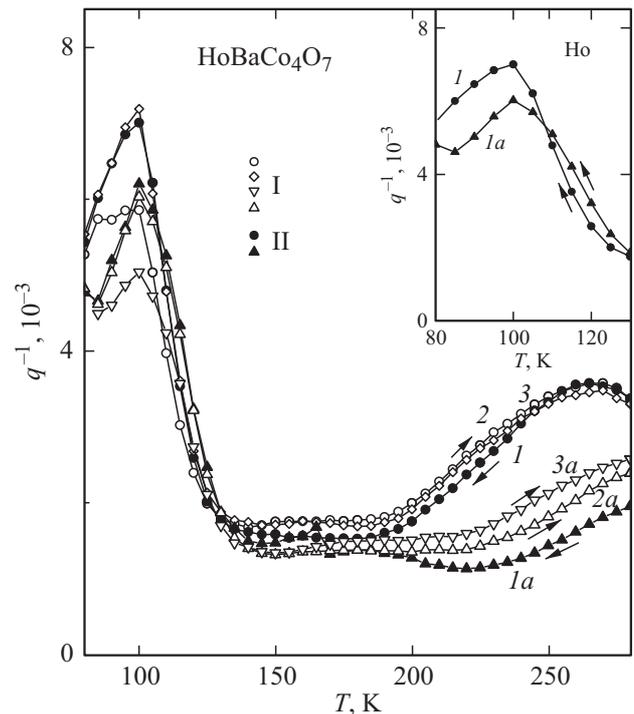


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ при нагреве (I) и охлаждении (II). Кривые 1–3 и 1a–3a, измеренные на частотах 110 и 330 kHz при последовательном термоциклировании от комнатной температуры, соответствуют кривым на рис. 2 (используются те же символы). На вставке сравниваются зависимости, измеренные на частотах 110 и 330 kHz.

ствием ангармоничности колебаний кристаллической решетки, наблюдается для Y-кобальтита в области температур 150–280 К (рис. 1).

Многочисленные эксперименты обнаруживают в РЗ-кобальтитах структурные фазовые переходы, температура T_s которых монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ-иона. При температурах ниже T_s в исследуемых РЗ-кобальтитах наблюдается аномалия модуля Юнга типа скачка, величина которого сильно отличается для различных РЗ-ионов. Для Lu-кобальтита упругая аномалия при $T < T_s$ на порядок величины меньше, чем при структурном фазовом переходе, причем ее величина сильно зависит от условий эксперимента (рис. 7). Характер этой аномалии позволяет предположить, что она обусловлена фазовым переходом. Согласно последним нейтронным исследованиям на кристаллах [21] эта низкотемпературная аномалия связана прежде всего с изменением симметрии решетки и не сопровождается установлением хорошего дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме (сохраняем однако для температуры перехода обозначение T_N).

При быстром охлаждении образца от температуры жидкого азота (закалка, кривая 1) упругая аномалия при T_N достигает максимальной величины $\delta E(T)/E_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$ и, наоборот, при медленном охла-

ждении (кривая I'' , кривые сняты при нагреве образца) эта аномалия практически не наблюдается. Важно, что все кривые $I-I''$, отличаясь по величине при 4.2 К, практически совпадают выше T_N . Это означает, что в зависимости от экспериментальных условий в образце ниже T_N образуются различные магнитные/доменные состояния.

Качественно похожее поведение наблюдается в области магнитного упорядочения для кобальтитов с ионами Dy–Er, Y, имеющих температуры T_N выше 80 К. Наибольшую величину скачок модуля Юнга $\delta E(T)/E_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ имеет для Ho-кобальтита (рис. 7) и по характеру совпадает с тем, что наблюдается для Lu-кобальтита. 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 kHz, что подтверждает ее связь с фазовым переходом (ср. кривые $I, 2$ и $I', 2'$).

Для кобальтитов с ионами Er, Dy, Y аномалия существенно меньше по величине и ее наблюдение осложняется наличием значительного температурного хода на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Эта аномалия лучше видна на производной $(E_0^{-1})dE/dT$, где максимум соответствует скачку на кривой $\Delta E(T)/E_0$, т. е. температуре фазового перехода T_N (рис. 8). Для Ho-кобальтита на рис. 8 приведе-

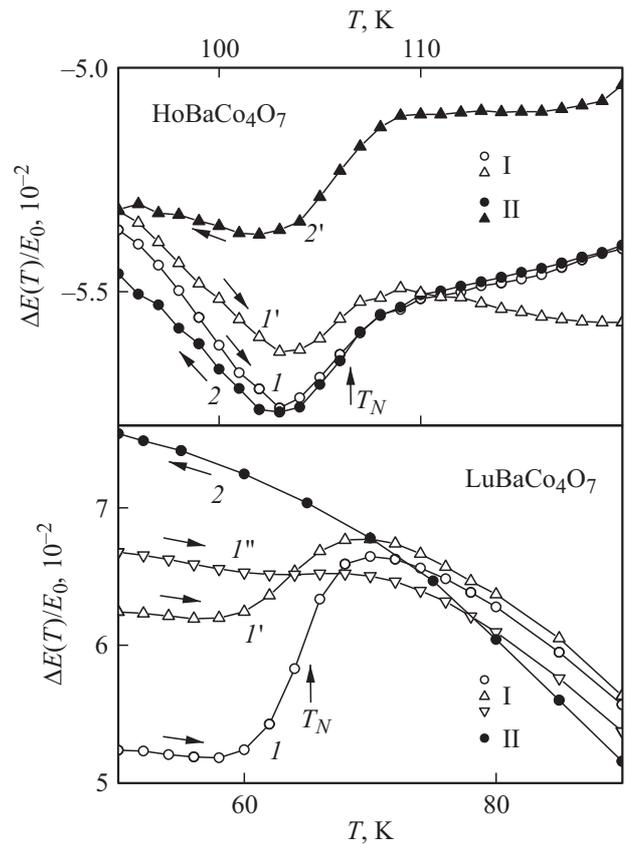


Рис. 7. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ ($I', 2'$ измерены на частоте $f = 330 \text{ kHz}$) от температуры в области фазового перехода при нагреве (I) и охлаждении (II).

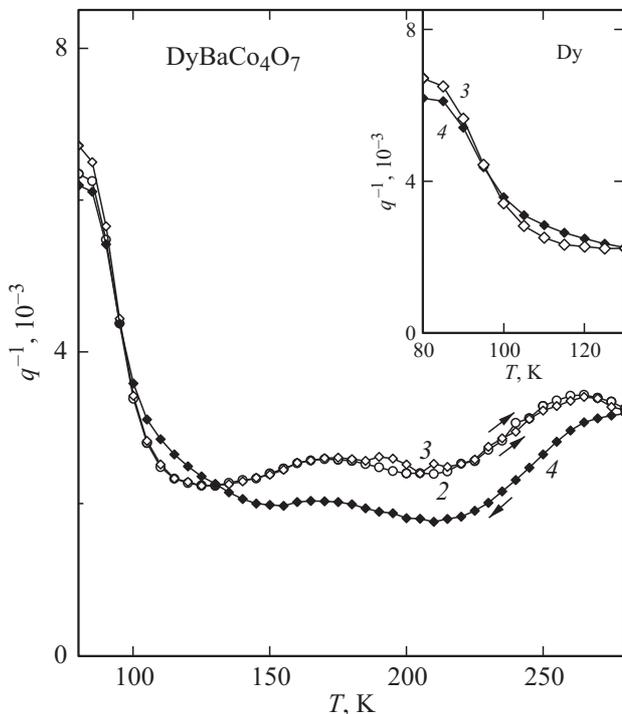


Рис. 6. Температурная зависимость внутреннего трения q^{-1} $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). Кривые 2–4, измеренные при последовательном термоциклировании от комнатной температуры, соответствуют кривым на рис. 3 (используются те же символы). На вставке сравниваются зависимости для закаленного и медленно охлажденного состояний образца.

ны рассчитанные сглаженные производные $(E_0^{-1})dE/dT$ для экспериментальных кривых, показанных на рис. 7 (численное дифференцирование со сглаживанием; для удобства сравнения кривые $(E_0^{-1})dE/dT$ смещены вдоль оси ординат на произвольную величину).

Для Er-кобальтита максимум на кривой $(E_0^{-1})dE/dT$ уменьшается примерно в 3–4 раза по сравнению с Ho-кобальтитом и его величина меняется в зависимости от предыстории и условий эксперимента (ср. кривые I и I'). Это может быть связано как с зависимостью максимума от магнитного состояния, так и отчасти с различным нелинейным температурным ходом кривой $\Delta E(T)/E_0$ в области магнитного фазового перехода. Аномалия однако остается надежно регистрируемой на производной $(E_0^{-1})dE/dT$, рассчитанной из измеренных экспериментальных кривых $\Delta E(T)/E_0$ с малым шагом по температуре $\Delta T = 0.2 \text{ K}$. Для Dy- и Y-кобальтитов максимум на производной становится шире, так как аномалия, по-видимому, приходится на точку перегиба температурного хода кривой $\Delta E(T)/E_0$. При этом аномалия за счет магнитного упорядочения становится еще меньше, так что ее регистрация на производной $(E_0^{-1})dE/dT$, рассчитанной из измеренных экспериментальных кривых $\Delta E(T)/E_0$, находится на пределе на-

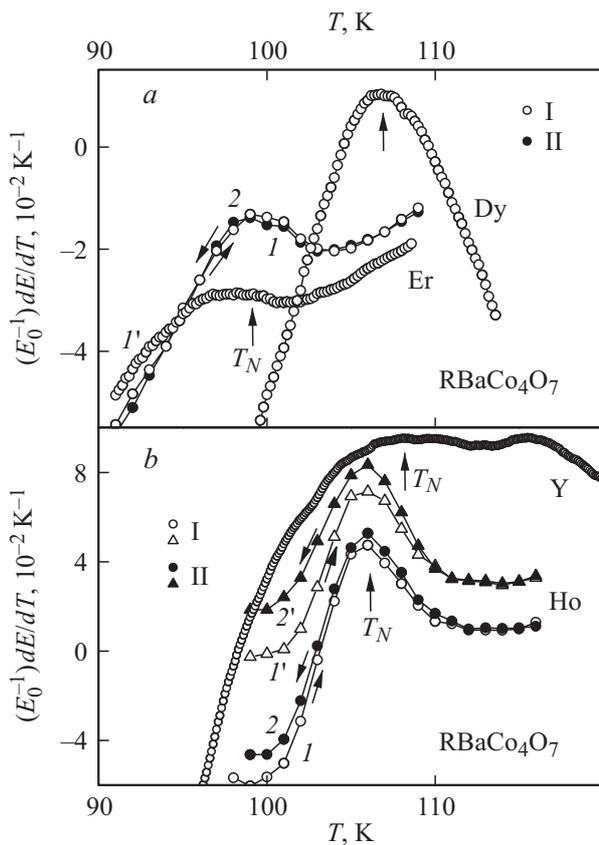


Рис. 8. Зависимость производной модуля Юнга $(E_0^{-1})dE/dT$ $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ (a), $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ (I' , $2'$ измерены на частоте $f = 330 \text{ kHz}$) и YBaCo_4O_7 (b) от температуры в области фазового перехода при нагреве (I) и охлаждении (II).

ших экспериментальных возможностей (см. кривую для Y-кобальтита на рис. 8).

При интерпретации полученных экспериментальных данных мы использовали известную из литературы информацию о природе и характеристиках фазовых переходов в R3-кобальтитах. Наиболее изученным в данном семействе является соединение $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. Согласно экспериментам по нейтронной дифракции в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ имеют место два фазовых перехода при $T_{N2} \sim 70 \text{ K}$ и $T_N \sim 105 \text{ K}$, сопровождающиеся значительными искажениями структуры. Характеристики перехода в сильной степени зависят от качества образца, в частности от значения кислородного индекса.

Стехиометрический по кислороду монокристалл YBaCo_4O_7 обнаруживает ниже T_N дальнейшее магнитное упорядочение с вектором распространения $\mathbf{k} = 0$ [22]. Согласно рентгеновской дифракции высокого разрешения магнитное упорядочение понижает симметрию кристалла от ромбической $\text{Pbn}2_1$ до моноклинной $\text{P}112_1$. Спины в решетке КагOME упорядочены сложным неколлинеарным образом и имеют заметную z -компоненту, тогда как спины в треугольной решетке упорядочены антиферромагнитно в $(a-b)$ плоскости. При T_{N2} имеет место другой магнитный фазовый переход, соответ-

ствующий процессу спиновой переориентации, который влияет главным образом на решетку КагOME. Для нестехиометрического образца при снятии геометрической фрустрации в кобальтовой подсистеме постепенно развиваются магнитные корреляции; магнитные моменты, однако, не обнаруживают дальнего магнитного порядка вплоть до 10 K (корреляционная длина не превышает 150 \AA).

Наблюдаемые в наших экспериментах в большей или меньшей степени необратимые и гистерезисные эффекты для различных R3-кобальтитов свидетельствуют о возникновении метастабильных состояний. Образование метастабильных состояний и сосуществование различных фаз наблюдалось ранее на геометрически фрустрированном $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ в целом ряде экспериментов. Эксперименты по нейтронной и рентгеновской дифракции ясно показывают конкуренцию двух фаз $\text{Pbn}2_1$ и C_s , контролируемую фазовым переходом первого рода в интервале $80-100 \text{ K}$ [21]. Возникающее при низкой температуре соотношение фаз определяется скоростью охлаждения и условиями эксперимента. При медленном охлаждении термодинамическое основное состояние $\text{Pbn}2_1$ может быть получено в объеме почти 100%. Наоборот, быстрое охлаждение вблизи фазового перехода позволяет получить и сохранить метастабильной высокотемпературную моноклинную фазу. Ни одна из этих фаз не обнаруживает хорошего дальнего магнитного порядка. Широкие пики магнитной природы появляются и постепенно растут после некоторой выдержки ($\sim 60 \text{ min}$) при низкой температуре, что указывает на инерционный процесс магнитного упорядочения с ближним порядком.

Похожее поведение демонстрируют упругие характеристики исследуемых R3-кобальтитов. 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 отличаются по величине модуля $\Delta E(T)/E_0$ и поглощения для $T = 80 \text{ K}$, а также по величине аномалии при T_N . Значения температуры фазового перехода T_N немного увеличиваются для R3-кобальтитов с ионами Lu, Er, Ho, Y, Dy и находятся в согласии с известными литературными данными.

Интересен вопрос о величине упругой аномалии при магнитном фазовом переходе в R3-кобальтитах, которая существенно меняется от Lu-, Ho- к Er-, Y-, Dy-соединениям. Упругая аномалия при T_N зависит прежде всего от величины магнитоупругого взаимодействия для Co- и R3-подсистем и характера доменного состояния. Магнитоупругое взаимодействие для R3-подсистемы в свою очередь определяется электронной структурой R3, которая формируется кристаллическим полем и эффективным полем от упорядоченной Co-подсистемы. Электронная структура R3-иона определяет также величину и знак магнитной анизотропии, которые задают доменное состояние. Более выраженную и резкую аномалию для кобальтитов Lu и Ho можно объяснить тем, что для

них ближний магнитный порядок выше T_N заметно не формируется. Возможно также, что для Dy–Er и Y–кобальтитов имеет место другой знак магнитной анизотропии, что обуславливает другое доменное состояние и другую упругую аномалию вблизи T_N .

4. Заключение

R3-кобальтиты сложного состава $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ демонстрируют необычное сочетание физических явлений и характеристик, таких как переменная валентность в Co-подсистеме и обусловленные ею особенности транспортных свойств, фрустрация обменных взаимодействий в 3d-подсистеме и ее необычное магнитное поведение, и др. [17,12]. Такого типа соединения, имеющие несколько взаимно связанных подсистем, могут обнаруживать одновременно несколько упорядоченных состояний (магнитное, квадрупольное, зарядовое, сегнетоэлектрическое и др.) и фазовые переходы различной природы и являются в настоящее время актуальнейшими объектами физики твердого тела. Соответствующими катионными замещениями в R3-кобальтатах можно эффективно влиять на соотношение между разновалентными ионами $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, и таким образом управлять магнитным поведением Co-подсистемы и ее воздействием на R3-подсистему, свойства которой практически не исследованы.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования упругих свойств R3-кобальтитов $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($R = \text{Dy} - \text{Er}, \text{Y}, \text{Lu}$), которые обнаруживают значительные гистерезисные и необратимые упругие эффекты в широком температурном диапазоне 80–280 К между температурами структурного и магнитного фазовых переходов. Одной из причин такого поведения, на наш взгляд, может быть ближний магнитный порядок в Co-подсистеме, который в исследованных R3-кобальтатах постепенно развивается ниже структурного фазового перехода, когда искажение структуры снимает фрустрацию обменных взаимодействий в решетке Кагome и треугольной решетке кобальтовой подсистемы. При этом при магнитном фазовом переходе наблюдаются слабые и сглаженные аномалии упругих свойств, что коррелирует с низкой размерностью и фрустрацией обменных взаимодействий в Co-подсистеме в исследуемых R3-кобальтатах.

Список литературы

- [1] L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **74**, 172 401 (2006).
- [2] P. Manuel, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037 202 (2009).
- [3] W. Schweika, M. Valldor, P. Lemmens. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067 201 (2007).
- [4] R. Moessner, A.P. Ramirez. *Phys. Today* **59**, 24 (2006).
- [5] 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**, 064 109 (2009).
- [6] E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, V.V. Kharton. *J. Solid State Chem.* **182**, 640 (2009).
- [7] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Смоленцев, В.С. Данилович, Н.В. Подберезская. *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
- [8] A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, P.W. Stephens. *J. Solid State Chem.* **179**, 1136 (2006).
- [9] D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **80**, 144 107 (2009).
- [10] V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hebert, D. Pelloquin. *Solid State Sci.* **8**, 1160 (2006).
- [11] M. Markina, A.N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Yeda. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1249 (2010).
- [12] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A.N. Sokolov, A.N. Vasiliev. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 98 (2006).
- [13] A.P. Giddy, M.T. Dove, G.S. Pawley, V. Heine. *Acta Crystallogr. A* **49**, 697 (1993).
- [14] M.T. Dove, M.J. Harris, A.C. Hannon, J.M. Parker, I.P. Swainson, M. Gambhir. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1070 (1997).
- [15] M. Valldor, Y. Sanders, W. Schweika. *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 012 076 (2009).
- [16] H. Hao, C. Chen, L. Pan, J. Gao, X. Hu. *Physica B* **387**, 98 (2007).
- [17] A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, D. Khomskii. *Phys. Rev. B* **74**, 165 110 (2006).
- [18] З.А. Казей, В.В. Снегирев, А.С. Андреев, Л.П. Козеева. *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
- [19] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054 707 (2006).
- [20] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e441 (2007).
- [21] S. Avcı, O. Chmaissem, H. Zheng, A. Huq, D.D. Khalyavin, P.W. Stephens, M.R. Suchomel, P. Manuel, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **85**, 094 414 (2012).
- [22] D.D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P.W. Stephens, H. Zheng, J.F. Mitchell, L.C. Chapon. *Phys. Rev. B* **83**, 094 412 (2011).