

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФРУСТРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0-0.06$) ПРИ НЕБОЛЬШОМ ОТКЛОНЕНИИ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

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

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

Поступила в редакцию 1 июля 2021 г.,
после переработки 19 июля 2021 г.
Принята к публикации 20 июля 2021 г.

Проведены экспериментальные исследования структурных (метрики решетки) и упругих характеристик в области структурного и магнитного фазовых переходов в кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различной термообработкой, отличающихся небольшим избытком кислорода x . Обнаружено, что для отожженного в вакууме стехиометрического образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при структурном переходе параметр $\Delta a/a$ особенности не обнаруживает, параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$. Это приводит к скачку анизотропной (ромбической) $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и изотропной (объемной) $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$ деформаций. При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду меняются характер искажения структуры, а именно величина анизотропной и знак изотропной деформации. Искажение структуры в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга, порядка $8 \cdot 10^{-2}$, а в слабостехиометрических образцах с $x \approx 0.03$ упругие аномалии в области T_S на порядок уменьшаются. Сравнение упругих аномалий в области температуры магнитного фазового перехода T_N для искаженных образцов с разным отклонением от стехиометрии свидетельствует, что на установление дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме влияет, по-видимому, не только искажение структуры, но и наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом.

DOI: 10.31857/S0044451021110080

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения сложного состава, имеющие несколько взаимосвязанных подсистем при наличии беспорядка различного типа, являются в настоящее время наиболее активно исследуемыми объектами в физике твердого тела. 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. К таким магнетикам сложного состава относятся редкоземельные (РЗ) кобальтиты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (R — редкоземельный ион, Ca , Y), которые демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных

взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [1–6].

Слоистые кобальтиты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, образующиеся кроме ионов Y и Ca также тяжелыми РЗ-ионами, начиная с Tb , имеют взаимодействующие $3d$ -кобальтовую и $4f$ -редкоземельную магнитные подсистемы. 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 $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ или $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, а также изменением содержания кислорода ($7+x$). Это дает возможность изучать влияние средней валентности в Co -подсистеме на фазовые переходы и физические свойства этих фрустрированных соединений.

Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной

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

$R\bar{6}3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [7–11]. 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 соответственно R^{3+} и Ba^{2+} . Двумерная решетка Кагоме, состоящая из соединенных углами треугольников, хорошо известна как мотив структуры, приводящей к геометрической фрустрации.

Для изолированного треугольника из трех спинов с одинаковыми по модулю отрицательными константами взаимодействия J_{ij} для ближайших соседей фрустрации приводили бы к неколлинеарной 120-градусной конфигурации спинов. 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 [12]. Искажение кристаллической структуры, так же как различные слабые взаимодействия, способны частично или полностью снять фрустрации и привести к появлению дальнего магнитного порядка [13].

Y-кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, позволяет изучать поведение фрустрированной Co-подсистемы. При $T_S = 313$ К он испытывает структурный переход, приводящий к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$). Этот переход первого рода сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Поскольку за счет структурного перехода геометрические фрустрации снимаются, в YBaCo_4O_7 наблюдается сначала появление ближнего магнитного порядка в Co-подсистеме, а затем ниже $T_N \approx 110$ К — трехмерного антиферромагнитного упорядочения [1] с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [12, 14]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70$ К [15], который обусловлен спиновой переориентацией в Co-подсистеме [12].

О величине обменного взаимодействия в кобальтовой подсистеме этого семейства можно судить по значению парамагнитной температуры $\theta_{CW} = -508$ К в законе Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости YBaCo_4O_7 [1]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок, однако, устанавливается при существенно более низкой температуре

$T_N \sim 110$ К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [1, 12]. В магнитной структуре ромбического Y-кобальтита можно выделить цепочки, упорядоченные антиферромагнитно вдоль ромбических осей a и b так, что результирующий момент в ячейке скомпенсирован. Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$, магнитная ячейка совпадает с кристаллографической.

Для других кобальтитов с магнитными R3-ионами кристаллическая структура при высоких температурах также описывается гексагональной пространственной группой $R\bar{6}3mc$ и обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, приводящего к аномалиям физических свойств [16–19]. При уменьшении радиуса R3-иона устойчивость структуры увеличивается, а критическая температура структурного перехода T_S монотонно понижается. Это искажение структуры при фазовом переходе в R3-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме при $T_N < T_S$ [13, 20]. Надежные данные о магнитной структуре кобальтитов с магнитными R3-ионами в литературе отсутствуют.

В фрустрированных и низкоразмерных системах на установление дальнего магнитного порядка существенно влияют различные слабые взаимодействия и возмущения, такие как небольшое искажение структуры, магнитная анизотропия, беспорядок различной природы и др. Небольшое искажение структуры в стехиометрических R3-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Co-подсистеме ниже T_S [13, 20]. 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. Таким образом, характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в очень сильной степени зависят как от искажения структуры, определяемого избытком кислорода, так, по-видимому, и от магнитной анизотропии R3-подсистемы. Использование в экспериментах образцов с различным содержанием кислорода объясняет, на наш взгляд, противоречивые данные о магнитной конфигурации, основном состоянии, температурах и особенностях структурных и магнитных фазовых переходов в литературе [1].

Структура слоистого кобальтита изучена достаточно подробно в гексагональной фазе и значительно меньше в искаженной орторомбической фазе. При этом характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе, а также его изменение при отклонении от стехиометрии практически не исследованы. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со-подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [21]. В частности, было обнаружено, что упругие свойства слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в очень сильной степени зависят от избытка кислорода. Представляет интерес, на наш взгляд, исследование слоистых кобальтитов с магнитными РЗ-ионами, дающими большой вклад в магнитную анизотропию. В настоящей работе исследуется влияние небольшого контролируемого отклонения от стехиометрии по кислороду на структурные и магнитные фазовые переходы, а также на структурные и упругие характеристики в слоистых кобальтитах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различной термообработкой.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования структурных и упругих характеристик проводились на поликристаллических образцах $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0-0.06$), синтезированных по керамической технологии. Для твердофазного синтеза на воздухе использовались оксиды Er_2O_3 (ИтО-МГр.), Co_3O_4 (99.7%, Alfa-Aesar) и карбонат BaCO_3 (ос. ч.), предварительно отожженные при температурах соответственно 800 °С, 700 °С и 400 °С. Синтез проводился в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100 °С (время отжига при каждой температуре 20 ч) с закалкой в конце отжига и промежуточным перетиранием. Перед последним отжигом при $T = 1100$ °С порошок прессовался в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм (см. детали в работе [22]). Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке, которая имеет свою специфику для слоистых кобальтитов [23].

Известно, что в образцах кобальтитов с различными РЗ-ионами содержание кислорода зависит от особенностей термообработки и, вообще говоря, от

типа РЗ-иона. После синтеза и закалки от температуры 900–950 °С керамики $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с ионами от Dy до Er имеют, как правило, избыток кислорода $x \sim 0.05-0.10$ в зависимости от морфологии керамики и параметров термообработки. Для получения образцов с заданным отклонением от стехиометрии, в том числе с $x = 0$, требуется дополнительная термообработка.

Ступенчатая зависимость равновесного содержания кислорода $x_{eq}(T)$ от температуры для семейства $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ [23] не позволяет получать требуемые значения x отжигом при заданных значениях температуры и парциального давления кислорода. Промежуточные составы $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным избытком кислорода x и однородным его распределением по объему удается получить, используя зависимость x от времени отжига в течение нескольких суток на воздухе при $T = 210$ °С, при которой вхождение кислорода лимитируется поверхностным обменом. В случае $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ закаленный образец Q имел небольшой избыток кислорода $x \approx 0.06$, а для получения кислорода $x = 0$ образец A отжигался в вакууме при $T = 500$ °С [22]. Исследовался также образец T с $x \approx 0.03$, который был получен при небольшой дополнительной термообработке образца A — отжигу на воздухе при $t_{tr} \sim 150$ °С в течение 12 ч.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой. Йодометрическое титрование основано на растворении образца в растворе кислоты и последующем восстановлении высоковалентного кобальта Co^{3+} соответствующим восстановителем [24]. Для каждого образца было проведено два-три последовательных эксперимента, при которых примерно 30 мг исследуемого образца растворялись 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. ЭДС элемента, состоящего из индикаторного электрода (платиновый электрод) и электрода сравнения (каломельный электрод с двойным солевым мостиком), погруженных в исследуемый

раствор, измерялась электрометрическим вольтметром с высоким входным сопротивлением. Автоматизированная установка позволяла надежно регистрировать точку эквивалентности и, соответственно, обеспечивала относительную точность определения избытка кислорода $\Delta x = 0.003$.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились на дифрактометре Stoe с монохроматором на первичном пучке ($K_{\alpha 1}$ -излучение Co). Температурные рентгеновские измерения проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс» (Япония) на $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучении Co без монохроматора с низкотемпературной камерой «Oxford_Instruments» (Англия), позволяющей получать и поддерживать температуру с точностью 0.5 К в интервале (77–300) К. Все линии на рентгенограммах исследуемых образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (A, Q, T) при комнатной температуре индиферировались в рамках гексагональной структуры (образцы содержали небольшое количество, порядка 1–3% оксида эрбия). Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов (18–120)° при температурах 300 К и 80 К с использованием программы Full_Prof позволил определить значения параметров a , b и c гексагональной и слабо искаженной гексагональной (орторомбической) элементарной ячейки (далее используются обозначения a , b , c для параметров орторомбической ячейки) и их изменение с температурой. Для температурных измерений трех параметров решетки ромбической структуры использовались два близко расположенных (расщепленных) рефлекса $\{(400)+(620)\}$ и рефлекс (004) с углами соответственно $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ и $2\theta_3 \approx 41^\circ$.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте около 100 кГц в интервале температур (80–300) К на оригинальной автоматизированной установке (более подробное описание см. в работе [19]). Температурные измерения (точность измерения ± 0.03 К) проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах. Из сглаженной экспериментальной амплитудно-частотной характеристики $A_{sm}(f)$ в области резонанса определялись амплитуды и частоты резонанса и антирезонанса. Температурные зависимости амплитуд и частот резонанса и антирезонанса 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

Структурные исследования образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, выполненные в нашей работе, представляют интерес как с точки зрения обнаружения искажения структуры, снимающего фрустрации, так и для выяснения природы структурного перехода в семействе R3-кобальтитов. Для стехиометрического образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индиферированы в рамках гексагональной структуры. На рентгенограмме при $T = 80$ К наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов (наиболее сильное для рефлексов с углами $2\theta \approx 63^\circ$ и 69°), чувствительных к ромбическому искажению. Структура образца при $T = 80$ К описывается с учетом небольшого ромбического искажения. Расщепление рефлекса $\{(400) + (260)\}$, наиболее чувствительного к ромбическому искажению, напрямую дает величину искажения

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

$d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$, где $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ — брэгговские углы соответствующих рефлексов.

Для отожженного стехиометрического образца при $T = 300$ К на $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучении Co наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс для $d_1 = d_2$ при $b = a\sqrt{3}$, тогда как при $T = 260$ К этот рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 1б). При этом высокоугловая компонента расщепленного рефлекса с $2\theta_2$ остается на месте, а возникает дополнительная линия, смещенная на $\Delta(2\theta_2) \approx 0.25^\circ$. Расщепление рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S \approx 280$ К и уменьшается при понижении температуры до 80 К. Сложный профиль расщепленной линии описывается двумя дублетами с соотношением интенсивностей расщепленных компонент 2:1, соответствующей статистической величине для этого типа искажения (штриховые линии на рис. 1б). Для второго исследуемого 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. 1а). Этот рефлекс при ромбическом искажении решетки остается нерасщепленным, и его двойная структура при $T = 280$ К отражает двухфазное состояние образца, когда в диапазоне примерно 10 К сосуществуют две фазы. Наличие двухфазного состояния вблизи T_S на рефлексе с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ проявляется как увеличение

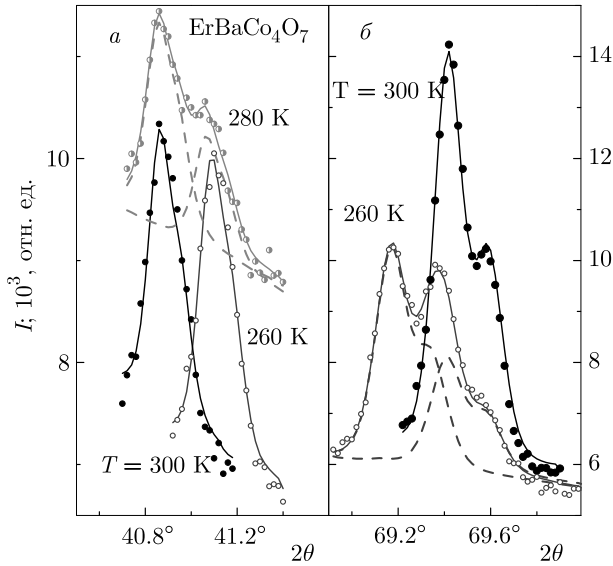


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) дифракционные пики (004) (а) и $\{(400) + (260)\}$ (б) на $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучении Co стехиометрического А образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ в гексагональной ($T = 300 \text{ K}$), орторомбической ($T = 260 \text{ K}$; штриховые кривые — компоненты расщепленного при искажении пика) фазах и двухфазном состоянии ($T = 280 \text{ K}$; штриховые кривые — вклады от двух фаз)

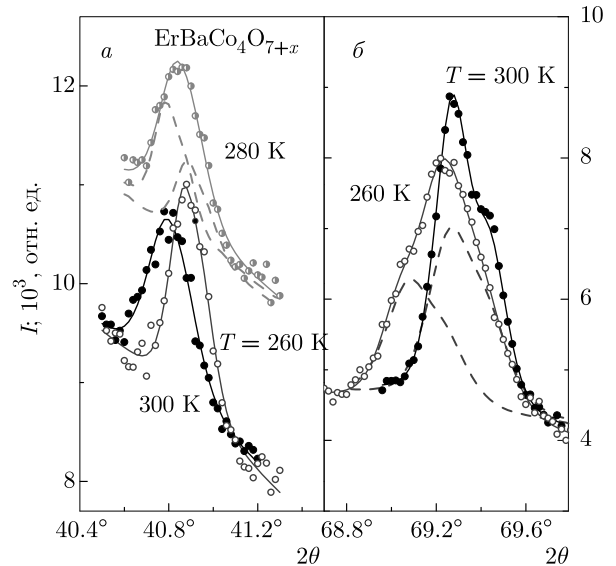


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) дифракционные пики (004) (а) и $\{(400) + (260)\}$ (б) на $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучении Co закаленного Q образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в гексагональной ($T = 300 \text{ K}$), орторомбической ($T = 260 \text{ K}$; штриховые кривые — компоненты расщепленного при искажении пика) фазах и двухфазном состоянии ($T = 280 \text{ K}$; штриховые кривые — вклады от двух фаз)

интенсивности высокоугловой компоненты, на которую накладывается рефлекс гексагональной фазы с тем же брэгговским углом. В области двухфазного состояния интенсивность малоугловой компоненты рефлекса уменьшается, а высокоугловой растет, так что соотношение интенсивностей не соответствует статистическому 2 : 1.

Для образца Q с небольшим отклонением от стехиометрии полуширина всех рефлексов, в том числе и исследуемых, на рентгенограмме в неискаженной фазе заметно увеличивается, что затрудняет количественные измерения (рис. 2). Такое поведение типично для замещенных и разбавленных систем и отражает неоднородность параметров структуры по объему образца. Из сравнения исследуемых рефлексов для двух образцов А и Q видно, что для слабостехиометричного Er-кобальтита их ширина увеличивается в 1.5 раза при сравнимой интегральной интенсивности. При увеличении кислородного индекса x параметр a для образца Q практически не меняется, а параметр c уменьшается, что отличается от зависимостей $a(x)$ и $c(x)$, наблюдаемых в Y- и Dy-сериях [25]. Характер расщепления и изменения рефлексов при структурном переходе в слабостехиометрическом образце Q в целом оста-

ся таким же, меняются только величины искажения решетки и скачков параметров. Отметим, что отношение интенсивностей расщепленного рефлекса с $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ при ромбическом искажении структуры не соответствует статистическому 2 : 1, наблюдаемому для стехиометрического образца. Ширина рефлекса с $2\theta_3 \approx 41^\circ$ вблизи фазового перехода дополнительно возрастает, при этом четкого разделения на две линии, как для стехиометрического образца А, не наблюдается (см. рефлексы при температурах 260 и 280 K на рис. 2а и обсуждение далее). Это уширение рефлекса (004), сохраняющееся вплоть до примерно 310 K, может свидетельствовать о наличии двухфазного состояния, существующего в широкой области температур.

Относительные изменения $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$ (кривые 1, 2, 3) параметров решетки с температурой для образцов А и Q приведены на рис. 3. Для удобства сравнения для всех параметров приведены относительные изменения, например,

$$\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0; \quad \Delta a(T) = a(T) - a_0,$$

$$a_0 = a(T = 300 \text{ K}),$$

нормированные на их значение при $T = 300 \text{ K}$. Связь между параметрами ромбической и гексаго-

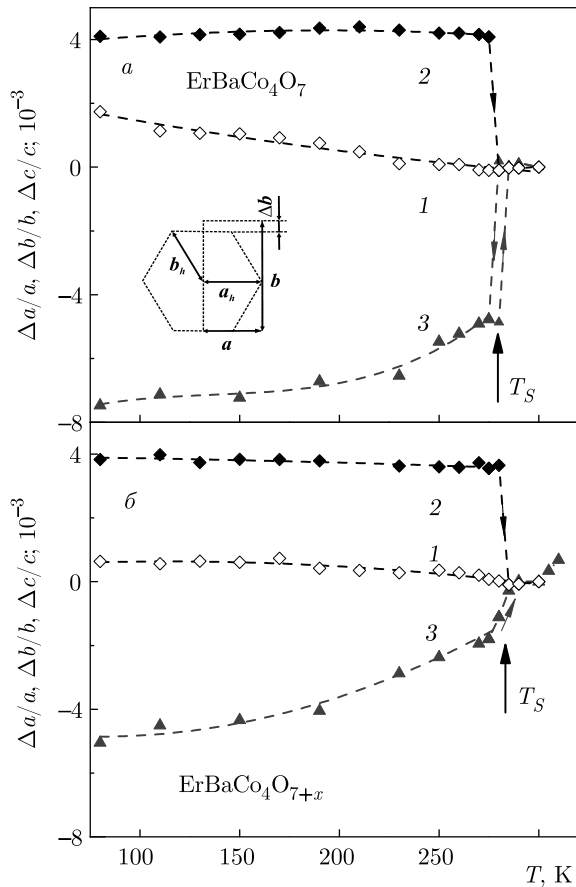


Рис. 3. Относительные изменения параметров решетки (кривые 1 — $\Delta a/a$, 2 — $\Delta b/b$, 3 — $\Delta c/c$) с температурой стехиометрического *A* (a , $x = 0$) и закаленного *Q* (b , $x = 0.06$) образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300$ К: $\Delta a_i/a_i = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$, $a_{i0} = a_i(T = 300 \text{ К})$; $a_i = a, b, c$. На вставке показана проекция элементарной ячейки в гексагональной и слабоискаженной фазах

нальной ячеек показана на вставке рис. 3а; выше T_S (в гексагональной фазе) параметры a и $b' = b/\sqrt{3}$ совпадают. Рассмотрим сначала характер изменения метрики решетки при фазовом переходе для стехиометрического образца *A* (рис. 3а). Интересно и необычно, что при температуре T_S параметр a аномалии не обнаруживает, тогда как параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$ (двухфазное состояние для параметра b на рис. 3а не показано). Для закаленного образца *Q* с небольшим отклонением от стехиометрии температура T_S заметно не меняется, а максимальное изменение параметров $\Delta a/a, \Delta b/b$ в диапазоне (80–300) К и, соответственно, скачок при T_S немного уменьшаются (рис. 3б; для удобства сравнения масштабы на рис. а

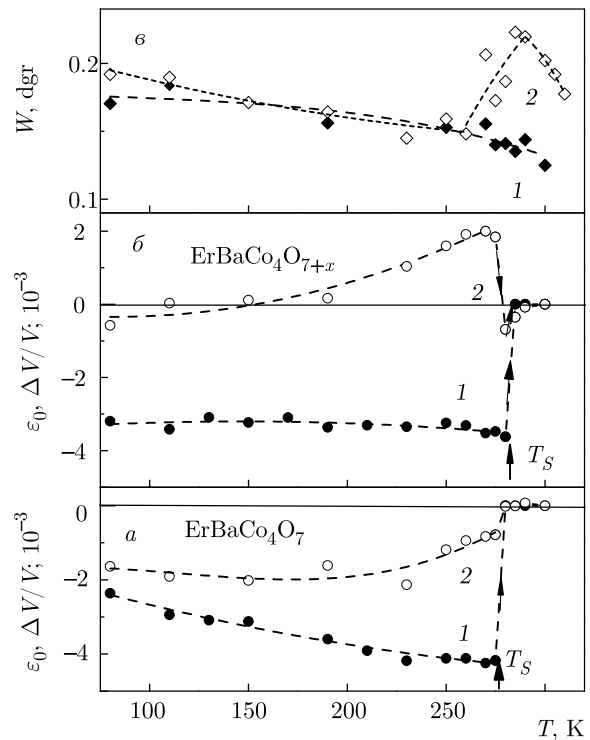


Рис. 4. Относительные изменения степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривые 1) и объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривые 2) с температурой стехиометрического *A* (a , $x = 0$) и закаленного *Q* (b , $x = 0.06$) образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Температурная зависимость полуширины W дифракционного пика (004) для стехиометрического *A* (кривая 1) и закаленного *Q* (кривая 2) образцов

и b по оси ординат выбраны одинаковыми). Наоборот, для параметра c максимальное изменение и скачок уменьшаются в два раза.

Небольшую деформацию решетки при структурном переходе принято описывать в терминах анизотропной (изменение степени ромбического искажения)

$$\varepsilon_o = \Delta a/a - \Delta b/b$$

(рис. 4, кривые 1) и изотропной (изменение объема)

$$\Delta V/V = \Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c$$

(кривые 2) деформаций. Для отожженного образца *A* разные по знаку и величине скачки параметров b и c приводят к скачкам степени ромбического искажения $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. С понижением температуры от $T \leq T_S$ параметр c уменьшается, параметр b практически не меняется, а параметр a , наоборот, растет (отрицательное тепловое расширение), что приводит к уменьшению

степени ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ в два раза при $T = 80$ К.

Для закаленного образца Q с небольшим отклонением от стехиометрии изменение объема при T_S меняет знак, так как скачок параметра $\Delta c/c$ уменьшается почти в три раза при почти неизменных значениях $\Delta a/a$ и $\Delta b/b$. При этом степень ромбического искажения $\varepsilon_o(T) \approx -3.2 \cdot 10^{-3}$ практически не меняется с температурой и равна среднему значению для отожженного образца в диапазоне (80–280) К. Проверка на других рефлексах $\{(060) + (330)\}$ с $2\theta \approx 64^\circ$ и $\{(062) + (332)\}$ с $2\theta \approx 68^\circ$, также чувствительных к ромбическому искажению, дает значение ε_o при $T \leq T_S$, совпадающее с указанным в пределах $\pm 20\%$. Для образца Q рефлекс с углом $2\theta_3 \approx 41^\circ$ обнаруживает заметное и резкое уширение вблизи $T \leq T_S$ (рис. 4в), которое сохраняется в широком диапазоне температур выше T_S . Это может свидетельствовать о сохранении низкотемпературной фазы в метастабильном состоянии выше T_S , однако из-за отсутствия четкого расщепления пика (004) разделение на вклады от двух фаз затруднительно. Таким образом, искажение структуры в образце Q также происходит путем фазового перехода первого рода, хотя границы двухфазного состояния нами не определялись и на рис. 4 не показаны.

3.2. Модуль Юнга и внутреннее трение

Модули упругости очень чувствительны к фазовым переходам различной природы, и их температурные зависимости позволяют регистрировать как температуру перехода, так и влияние на переход различных факторов [19]. В работе исследовались температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ закаленного Q , отожженного A и подвергнутого дополнительной термообработке T образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, близких к стехиометрическим. Для образцов с различной термообработкой, которые различаются величиной и характером искажения структуры, температурные зависимости $\Delta E(T)/E_0$ обнаруживают существенно разное поведение. Для удобства сравнения на рисунках приведены относительные изменения модуля $\Delta E(T)/E_0$:

$$\Delta E(T) = E(T) - E_0, \quad E_0 = E(T = 300 \text{ К}),$$

нормированные на значение E_0 при $T = 300$ К.

Для отожженного стехиометрического образца A на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается резкий скачок, порядка $8 \cdot 10^{-2}$, при температуре T_S структурного фазового перехода (рис. 5). Переход проис-

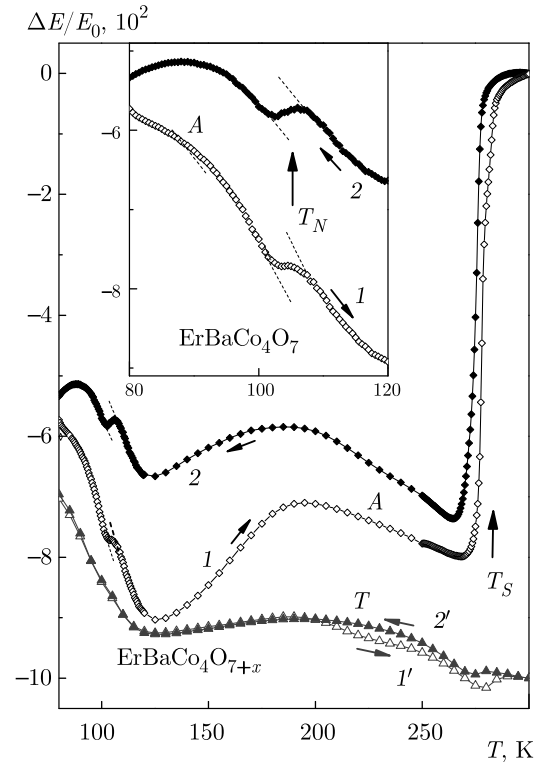


Рис. 5. Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ от температуры для стехиометрического A (кривые 1, 2; штриховыми линиями показана экстраполяция температурного хода вне аномалии) и термообработанного T (кривые 1', 2') образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры модуля Юнга в области магнитного перехода для стехиометрического образца A в большем масштабе (кривые для различных образцов смещены по вертикальной оси на произвольную величину)

ходит с гистерезисом около 3 К, температура перехода, определенная по максимуму $(1/E_0)dE/dT$ производной модуля, составляет $T_{Su} = 278$ К при нагреве и $T_{Sd} = 275$ К при охлаждении (рис. 6). На закаленном образце Q аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_S выражены очень слабо и наблюдаются только на производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$. Более того, небольшая дополнительная термообработка отожженного образца (отжиг при $t_{tr} \sim 150^\circ\text{C}$ в течение 12 ч) значительно «съедает» аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ при T_S (образец T , кривые 1', 2' на рис. 5), тогда как сама температура T_S меняется незначительно.

Структурный переход в образце A сопровождается двойным максимумом на зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ при T_S и $T_d = 220$ К (рис. 7).

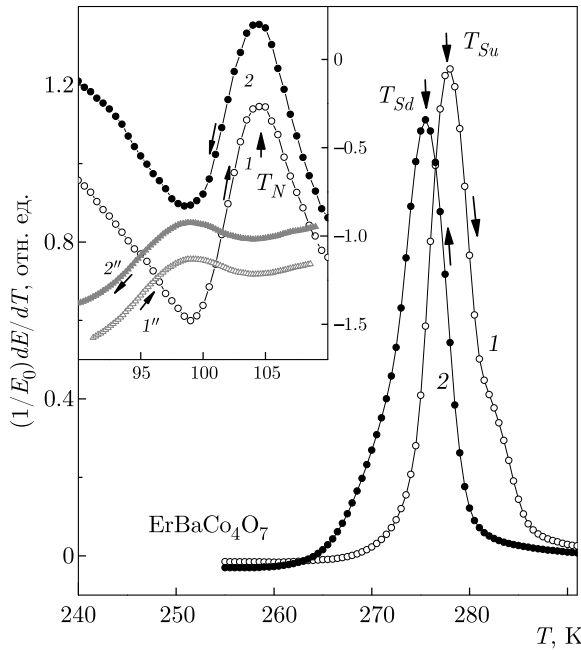


Рис. 6. Зависимость производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ от температуры для стехиометрического *A* образца $ErBaCo_4O_7$ при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$ в области магнитного перехода для стехиометрического *A* (кривые 1, 2) и закаленного *Q* (кривые 1'', 2'') образцов

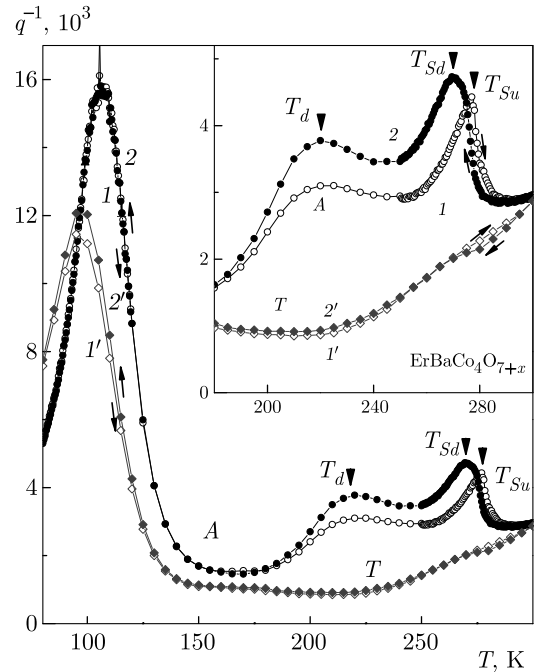


Рис. 7. Температурная зависимость внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для стехиометрического *A* (кривые 1, 2) и термообработанного *T* (кривые 1', 2') образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для *A*- и *T*-образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ в области структурного перехода в большем масштабе

Максимум при нагреве при $T_{Su} = 278$ К имеет вид λ -аномалии, тогда как при охлаждении максимум при T_{Sd} более широкий и смещен вниз по температуре. Второй максимум при T_d обычно наблюдается при структурных фазовых переходах и связан с релаксацией структурных доменов под действием упругих напряжений звуковой волны. Небольшая дополнительная термообработка отожженного образца также значительно «съедает» аномалии на кривых $q^{-1}(T)$ при T_S (образец *T*, кривые 1', 2' на рис. 7).

Согласно нашим рентгеновским данным, при отклонении от стехиометрии величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет знак. Известно, что вклады изотропной и анизотропной спонтанных деформаций при фазовом переходе в модуль Юнга, так же как и в модуль сдвига, различаются [26, 27]. Это позволяет объяснить такое резкое изменение величины скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при небольшом отклонении от стехиометрии.

Искажение кристаллической структуры в стехиометрическом образце $ErBaCo_4O_7$ приводит к снятию фрустраций и, как уже говорилось, последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае можно ожидать появление явно выраженного магнитного фазового перехода и аномалий упругих свойств системы при T_N . Действительно, для отожженного стехиометрического образца *A* на кривой $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается также четкая, но на порядок меньшая аномалия при $T_N = 105$ К (рис. 5). В области магнитного фазового перехода на фоне монотонного изменения $\Delta E(T)/E_0$ наблюдаются скачки модуля Юнга, имеющие место как при нагреве, так и при охлаждении, и воспроизводящиеся при повторном термоциклировании. С учетом температурного хода на кривых $\Delta E(T)/E_0$ (штриховыми линиями показана экстраполяция температурного хода в области T_N) величины скачков при охлаждении и нагреве практически совпадают и составляют $\delta E(T_N)/E_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$ (вставка на рис. 5). Точка фазового перехода T_N соответствует скачку на за-

висимости $\Delta E(T)/E_0$ или максимуму производной $(1/E_0)dE/dT$ модуля Юнга по температуре (вставка на рис. 6). Эти аномалии упругих свойств обусловлены магнитным фазовым переходом второго рода, температура T_N которого близка к литературным данным для иттриевого кобальтита. Аномалия модуля Юнга при T_N сопровождается сильным асимметричным, по-видимому, двойным максимумом поглощения на кривой $q^{-1}(T)$ (кривые 1, 2 на рис. 7).

Для закаленного образца Q (вставка на рис. 6, кривые 1'', 2''), так же как и для образца T с дополнительной термообработкой, аномалия при T_N видна только на температурной производной модуля Юнга. При этом величина аномалии на кривой $(1/E_0)dE/dT$ и характерная температура уменьшаются. Отметим также уменьшение характерной температуры и величины максимума на кривой $q^{-1}(T)$ для образцов Q и T . Этот максимум, как было ранее обнаружено, пропадает в сильно разбавленных кобальтитах $\text{R}(\text{BaCoZn}_3\text{O}_{7+x})$, что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Co -подсистеме [28]. Модификация упругих свойств образцов Q и T обусловлена небольшим отклонением $x < 0.06$ от стехиометрии из-за поглощения нестехиометрического кислорода при дополнительной термообработке. Таким образом, структура слабонестехиометрических Er -образцов в отличие от Y -кобальтитов искажена и фрустрации сняты, но при этом обнаруживается тенденция к подавлению магнитного перехода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования обнаруживают сильное влияние небольшого отклонения от стехиометрии на структурный и магнитный фазовые переходы, а также на физические свойства слоистого кобальтита $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Согласно рентгеновским исследованиям для стехиометрического образца $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ при структурном переходе 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 отрицательному скачку объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. В настоящее время отсутствует общепринятое мнение о механизме структурного перехода в $\text{R}3$ -кобальтитах и обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в Co -подсистеме, оптимизация ненасыщенных связей Ba -координационного многогранника или нарушение условия толерантности для структуры. По-

лученные 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 в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0 \sim 8 \cdot 10^{-2}$. В нестехиометрических соединениях из-за нерегулярного положения ионов избыточного кислорода в решетке структура становится дефектной, что сказывается на характере искажения структуры, а именно уменьшается анизотропная деформация и меняется знак объемной (изотропной) деформации. В результате аномалии упругих характеристик в области T_S резко уменьшаются. Это согласуется с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом отклонении от стехиометрии.

Снятие фрустраций при искажении должно способствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. Для стехиометрического Er -кобальтита наблюдается выраженные аномалии магнитных и упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода в Co -подсистеме при $T_N < T_S$ [13,21,29]. При этом температурные зависимости модуля Юнга и коэффициента внутреннего трения в области T_N аналогичны зависимостям для YBaCo_4O_7 [21], т. е. основную роль в формировании магнитного поведения $\text{R}3$ -кобальтитов также играет кобальтовая подсистема. Структуры нестехиометрических образцов Q и T для $x \leq 0.06$ тоже являются искаженными, но наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом, по-видимому, препятствует установлению дальнего магнитного порядка даже в искаженной фрустрированной системе. В слабонестехиометрических Er -образцах с искаженной структурой, как видно, магнитный переход обнаруживает тенденцию к подавлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
2. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
3. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).

4. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
5. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
6. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
7. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
8. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).
9. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
10. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1136 (2006).
11. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
12. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
13. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1249 (2010).
14. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
15. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
16. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 98 (2006).
17. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., *Phys. Rev. B* **88**, 174403 (2013).
18. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165110 (2006).
19. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреев и др., *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
20. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Confer. Ser.* **145**, 012076 (2009).
21. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **153**, 782 (2018).
22. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., *Неорганические материалы* **49**, 668 (2013).
23. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., *Известия РАН, Сер. физическая* **77**, 173 (2013).
24. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
25. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **158**, 492 (2020).
26. M. Fukuhara, M. Yagi, and A. Matsuo, *Phys. Rev. B* **65**, 224210 (2002).
27. M. L. R. Testardi, *Phys. Rev. B* **12**, 3849 (1975).
28. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **149**, 155 (2016).
29. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko et al., *Solid State Phenomena* **233–234**, 145 (2015).