

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФРУСТРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ Co-ПОДСИСТЕМЫ

З. А. Казей*, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, П. Е. Редчиц^а

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

Поступила в редакцию 05 июня 2022 г.,
после переработки 05 июня 2022 г.
Принята к публикации 06 июня 2022 г.

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

DOI: 10.31857/S0044451022110177
EDN: LBCBMR

1. ВВЕДЕНИЕ

Геометрически фрустрированные системы остаются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований последних лет [1, 2]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой Кагоме и структурой пирохлора, которые имеют неупорядоченные основные состояния как для классических [3], так и для квантовых спинов [4]. Основное состояние решетки Кагоме для классических спинов с обменом между ближайшими соседями сильно вырождено, так как любое состояние, удовлетворяющее условию $S_1 + S_2 + S_3 = 0$ для отдельного треугольника, является основным, в то время как в треугольной решетке при этих условиях возникает состояние с дальним магнитным порядком. Было показано, что в этих

системах различные слабые возмущения, такие как небольшие искажения структуры, взаимодействие со вторыми соседями, локальная анизотропия, биполярные взаимодействия, тепловые флуктуации и др. могут оказывать сильное влияние на вырождение основного состояния и приводить к состоянию с дальним магнитным порядком.

Редкоземельные (РЗ) кобальтиты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ интересны тем, что в их структуре имеются одновременно чередующиеся треугольные слои и слои Кагоме. Редкоземельные кобальтиты сложного состава демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [5–10]. Подобные соединения позволяют изучать фундаментальные проблемы физики твердого тела и магнетизма, такие как нетривиальные основные состояния, эффекты ближнего порядка, а также сложные магнитные структуры, спонтанные и индуцированные фазовые переходы различной природы.

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

Слоистые кобальтиты $\text{R}(\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x})$ образуются с ионами Y, Ca и тяжелыми РЗ-ионами, начиная с Tb. Стехиометрические соединения с трехвалентным ионом R^{3+} содержат ионы кобальта смешанной валентности Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 3:1, которые распределены в структуре неупорядоченно по тетраэдрическим позициям двух типов. 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 ($7+x$).

Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [11–15]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои Кагоме. Более крупные октаэдрические и кубооктаэдрические позиции в трехмерной тетраэдрической сетке занимают соответственно катионы R^{3+} и Ba^{2+} . 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 [16].

Небольшое искажение структуры в стехиометрических РЗ-кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме ниже температуры T_S структурного перехода [17–19]. Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, фрустрации в системе сохраняются, и в системе развивается только ближний магнитный порядок.

Y-кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, испытывает структурный переход при $T_S = 313$ К, приводящий к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$, $a_o \approx a_h$, $b_o \approx \sqrt{3}a_h$) и 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 [20–23]. Ниже структурного перехода в YBaCo_4O_7 наблюдается появление трехмерного антиферромагнитного упорядочения в Со-подсистеме при $T_N \approx 110$ К [5] с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [16, 24]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70$ К

[25], который обусловлен спиновой переориентацией в Со-подсистеме [16]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры $\theta_{CW} = -508$ К и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [5, 16].

Кристаллическая структура слоистого кобальтита изучена достаточно подробно в гексагональной фазе и значительно меньше в искаженной орторомбической фазе. В настоящее время вопрос о природе и механизме структурного перехода остается еще открытым. Обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в Со-подсистеме [20], оптимизация ненасыщенных связей Ba координационного многогранника [14], спин-решеточная нестабильность и даже возникновение ближнего антиферромагнитного порядка/корреляций в Со-подсистеме [22].

Ни одна из предложенных структур искаженной фазы, $Pbn2_1$ или $Cmc2_1$, не подтверждает представления о зарядовом упорядочении. Уточнение структурных параметров обнаружило больший размер позиции Co1 по сравнению с Co2, $\langle d \rangle_{\text{Co1-O}} < \langle d \rangle_{\text{Co2-O}}$, в рамках обеих принятых моделей $Pbn2_1$ и $Cmc2_1$ искаженной фазы. Это является аргументом против большей валентности Co1, чем у Co2 и не подтверждает представления о зарядовом упорядочении при фазовом переходе [26]. Авторы работы [14] предполагают, что переход в $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ является следствием ненасыщенных связей ионов Ba^{2+} в высокотемпературной фазе. В работе [26] переход при T_S относят к переходам типа смещения в тетраэдрической сетке и приписывают к конденсации либрационной фононной моды, связанной с вращением тетраэдров как целых внутри звездобразных тетраэдрических единиц, являющихся строительными блоками сетки Кагоме.

Характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе, а также изменение температуры перехода и величины искажения при различных замещениях в Со- и РЗ-подрешетках или отклонении от стехиометрии изучены недостаточно. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Со-подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [27]. В частности, было обнаружено, что упругие свойства слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в очень сильной степени зависят от избытка кислорода. В настоящей работе исследуется влияние диамагнитного разбавления в фрустрированной кобальтовой подсистеме на структурные

фазовые переходы, а также на структурные и упругие характеристики в серии слоистых кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ близких к стехиометрическому.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$), синтезированных по керамической технологии. Для твердофазного синтеза на воздухе использовались оксиды Y_2O_3 (ИтО-МГр.), Co_3O_4 (99.7 %, Alfa-Aesar) и карбонат $BaCO_3$ (ос. ч.), предварительно отожженные при температурах соответственно $800^\circ C$, $700^\circ C$ и $400^\circ C$. Синтез проводился в три стадии при температурах 900, 1000 и $1100^\circ C$ (время отжига при каждой температуре 20 часов) с закалкой в конце отжига и промежуточным перетирированием. Перед последним отжигом при температуре $1100^\circ C$ порошок прессовался в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм (см. детали в [28]).

После синтеза и закалки от температуры 900– $950^\circ C$ керамики $RBaCo_4O_{7+x}$ с ионами от Ду до Ер имеют, как правило, небольшой избыток кислорода, а с более тяжелыми ионами Тм–Лу, близки к стехиометрическому. Для получения требуемого содержания кислорода (в том числе стехиометрического с $x = 0$) и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке [29].

В случае системы $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ закаленные образцы Q имели небольшой избыток кислорода $x \leq 0.07$, а для получения образцов A с $x \approx 0$ проводился отжиг в вакууме при $500^\circ C$ [28]. После отжига величина отклонения от стехиометрии по кислороду становилась отрицательной (дефицит) и заметно уменьшалась по модулю для всех изучаемых образцов. Таким образом, несмотря на то, что образцы после отжига в вакууме были слабо нестехиометрическими, величина отклонения x заметно уменьшилась. Структурные и магнитные переходы на таких образцах, как показывают исследования, являются более резкими.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились на дифрактометре Stoe Stadi P с монохроматором на первичном пучке ($CoK_{\alpha 1}$ -излучение). Температурные рентгеновские измерения проводились на дифрактометре Rigaku «Гейгерфлекс» на излучении $CoK_{\alpha 1, \alpha 2}$ (а также на $FeK_{\alpha 1, \alpha 2}$) без монохроматора с низкотемпературной

камерой “Oxford Instruments” (Англия), позволяющей получать и поддерживать температуру с точностью 0.5 К в интервале (77–350) К. При комнатной температуре все линии на рентгенограммах исследуемых образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) до и после отжига индиферировались в рамках гексагональной структуры (образцы содержали небольшое количество, около 1–3%, оксида иттрия). Анализ рентгенограммы в интервале углов (18 – 120°) при температурах 300 и 80 К проводился по методу Ритвельда с использованием программы Full Prof. Это позволило определить значения параметров a , b и c гексагональной или слабо искаженной гексагональной (орторомбической) элементарной ячейки (далее используются обозначения a , b и c для параметров орторомбической ячейки). Качество описания рентгенограммы определялось величиной интегральной разностной функции χ^2 . Для температурных измерений трех параметров решетки ромбической структуры использовались два близко расположенных (расщепленных) рефлекса ((260) + (400)) и рефлекс (004) с углами 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 [23]). Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг (точность измерения ± 0.03 К) 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.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [30] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [23]). Для каждого образца было проведено два-три последовательных эксперимента, при которых около 30 мг исследуемого образца растворялись в 2 М-растворе HCl, содержащем избыток KI. Восстановление высоковалентных ионов Co^{3+} до ионов Co^{2+} приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02 М-раствором $Na_2S_2O_3$, дозируемым

электронной поршневой бюреткой. Конечная точка титрования (точка эквивалентности) определялась по скачку потенциала в процессе химической реакции при измерении ЭДС обратимого гальванического элемента. Относительная ошибка определения отклонения x кислорода от стехиометрии составляет примерно 1.5 %.

Рентгенограммы образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$), снятые при комнатной температуре до и после отжига, обнаруживают заметное изменение параметров решетки (рис. 1) при термообработке, особенно сильное для параметра c ($\Delta c/c = 2.5 \cdot 10^{-3}$). Замещение атомов Co^{2+} атомами Zn^{2+} в тетраэдрах (ионные радиусы равны соответственно 0.74 Å и 0.72 Å) приводит к систематическому увеличению параметров a и c кристаллической решетки отожженных образцов при увеличении y (рис. 1; параметры для состава с $y = 0$ выпадают из зависимости, так как этот образец при комнатной температуре является уже искаженным). Относительные изменения параметров для отожженных составов A при изменении от $y = 0.1$ до $y = 0.3$ составляют $\Delta c/c = 0.41 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta a/a = 0.59 \cdot 10^{-3}$. Эти изменения примерно в 1.5 раза меньше, чем для закаленных образцов Q . Для серии закаленных образцов отметим аномальное уменьшение параметра a при увеличении концентрации y ионов Zn^{2+} . Отожженные образцы являются, на наш взгляд, более равновесными по распределению ионов Zn^{2+} и нестехиометрического кислорода.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Рентгеноструктурный анализ

Структурные исследования системы образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ представляют интерес с точки зрения выявления особенностей фазового перехода – зависимости его температуры и величины искажения от замещения. Для серии образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индицируются в рамках гексагональной структуры. На рентгенограмме при $T = 80$ К наблюдается заметное различие для ряда рефлексов (наиболее сильно для рефлексов с углами $2\theta \approx 63$ и 69°), чувствительных к ромбическому искажению) и структура описывается с учетом небольшого ромбического искажения.

Измерение полной рентгенограммы с хорошей статистикой при различных температурах требует

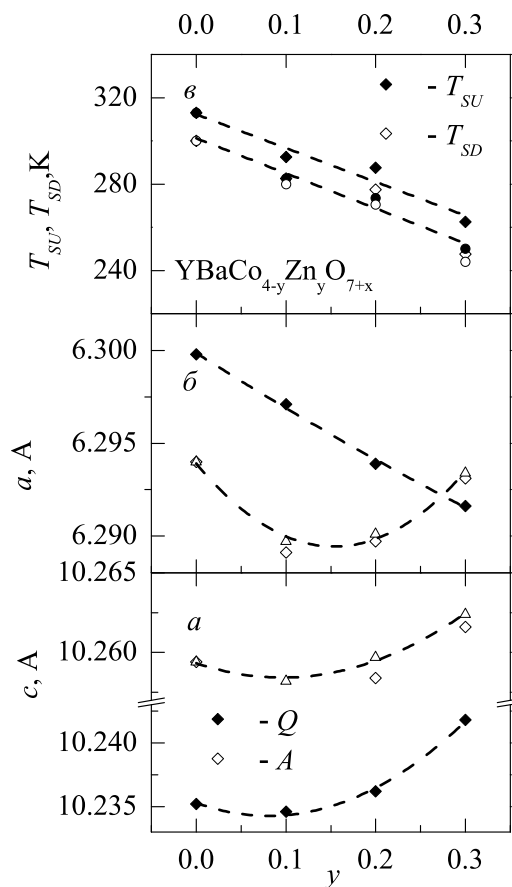


Рис. 1. Зависимости параметров a и c элементарной ячейки от концентрации ионов Zn для закаленных (Q , темные символы) и отожженных (A , светлые символы) образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ при комнатной температуре ($a, б$). Зависимости температур структурного перехода при нагреве T_{SU} (темные символы) и при охлаждении T_{SD} (светлые символы) от концентрации ионов Zn для отожженных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($в$)

значительного времени. Однако, если характер искажения структуры установлен при $T = 80$ К и с повышением температуры не меняется, для исследования параметров искаженной ромбической решетки достаточно измерения по температуре положения трех пиков. Сильный пик, чувствительный к ромбическому искажению ((260) + (400)) с брэгговским углом $2\theta = 69^\circ$, дает информацию о наличии искажений в образце. Для всех замещенных образцов пик при угле 69° является одиночным при комнатной температуре, что свидетельствует об отсутствии искажений. При понижении температуры возникает небольшое ромбическое искажение структуры, для изучения которого снимался этот пик в интервале (80–305) К. Обработка пика проводилась с помощью одной из утилит программы Stoe WinXPow Profile

Fitting. Экспериментальные пики аппроксимировались функцией псевдо-Войта, а оптимальное описание профиля расщепленного пика определялось по минимальному значению разностной функции χ^2 .

Рассмотрим подробнее искажение структуры на примере $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с величиной разбавления $y = 0.1$. Расщепление рефлекса ((260) + (400)), чувствительного к ромбическому искажению, напрямую дает величину искажения

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

$$d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda,$$

где $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ — брэгговские углы соответствующих рефлексов. При $T = 300$ К на $\text{K}_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучении Co наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс для $d_1 = d_2$ при $b = a\sqrt{3}$, тогда как при температуре ниже 280 К этот рефлекс обнаруживает расщепление на две линии. При этом высокоугловая компонента расщепленного рефлекса с $2\theta_2$ остается на месте и возникает дополнительная линия, смещенная на $\Delta(2\theta_1) \approx 0.25^\circ$. Расщепление рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S \approx 280$ К и уменьшается при понижении температуры до 80 К. Сложный профиль расщепленной линии описывается двумя дублетами с соотношением интенсивностей расщепленных компонент 2 : 1, соответствующим статистической величине для этого типа искажения.

Рефлекс (004) позволяет определить изменение параметра c с температурой. Брэгговский угол $2\theta_3 \approx 41^\circ$ скачком возрастает на $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2^\circ$ при T_S и продолжает увеличиваться при понижении температуры до 80 К. Этот рефлекс при ромбическом искажении решетки остается нерасщепленным, и его двойная структура в области T_S отражает двухфазное состояние образца, когда в диапазоне около 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 интенсивности I_2 высокоугловой компоненты, на которую накладывается рефлекс гексагональной фазы с тем же брэгговским углом. В области двухфазного состояния интенсивность $I_1/(I_1 + I_2)$ малоугловой компоненты рефлекса уменьшается, а интенсивность $I_2/(I_1 + I_2)$ высокоугловой растет, так что соотношение интенсивностей не соответствует статистическому 2 : 1 (вставка на рис. 2а).

Более подробно двухфазное состояние исследовалось для образца с $y = 0.3$. Интенсивность низкоугловой компоненты рефлекса с углом $2\theta_1 \approx 69^\circ$ при нагреве начинает падать выше $T = 245$ К и пропадает полностью при 265 К (вставка на рис. 2б, левая

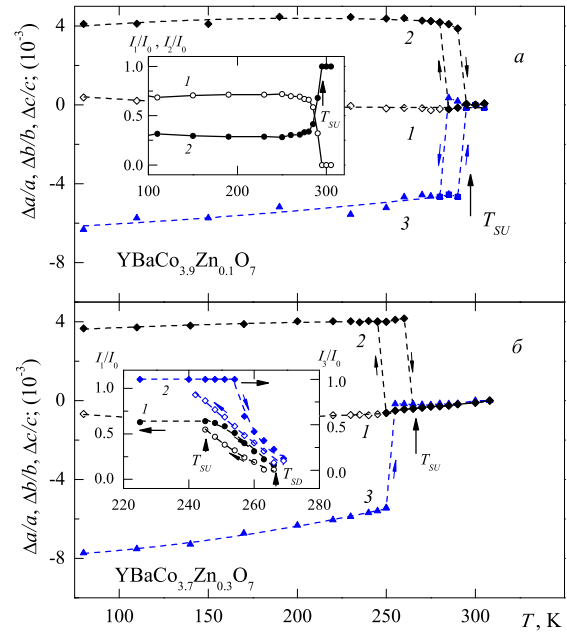


Рис. 2. Относительные изменения параметров решетки (кривая 1 — $\Delta a/a$, 2 — $\Delta b/b$, 3 — $\Delta c/c$) с температурой стехиометрических замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с разбавлением $y = 0.1$ (а) и 0.3 (б). Все зависимости нормированы на значение параметров при $T_S = 300$ К: $\Delta a_i/a_i = (a_i(T) - a_{i0})/a_{i0}$, $a_{i0} = a_i(T = 300\text{K})$; $a_i = a, b, c$. На вставке к панели а показаны зависимости относительной интенсивности компонент (400) (I_1/I_0 , 1) и (260) (I_2/I_0 , 2) расщепленного пика при фазовом переходе. На вставке к панели б показаны зависимости относительной интенсивности пиков (400) (I_1/I_0 , 1), (004) (I_3/I_0 , 2) образца с $y = 0.3$ в области двухфазного состояния при нагреве и охлаждении

шкала). При охлаждении, наоборот, эта компонента появляется ниже $T = 250$ К, но при $T = 245$ К еще не достигает максимального значения. Интенсивность высокоугловой компоненты для пика с углом $2\theta_3 \approx 41^\circ$ заметно уменьшается (а низкоугловой начинает появляться) только выше $T = 255$ К и полностью пропадает выше $T = 270$ К (вставка на рис. 2б, правая шкала). Такое различие областей двухфазного состояния по двум рефлексам разного типа не совсем понятно и может свидетельствовать о сложном характере искажения структуры при фазовом переходе.

Значения параметров ячейки для образцов с $y = 0.1$ и 0.3, полученные обработкой пиков при различных температурах в области (80–305) К, приведены на рис. 2. Для удобства сравнения всех параметров решетки $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$, объема $\Delta V/V$ и величины ромбического искажения ($\varepsilon_o = \Delta a/a - \Delta b/b$) далее на рисунках показаны их

относительные изменения, нормированные на значения соответствующего параметра при T немного выше T_S , например

$$\begin{aligned}\Delta a/a &= \Delta a(T)/a_0, \\ \Delta a(T) &= a(T) - a_0, \\ a_0 &= a(T = 300 \text{ К}).\end{aligned}$$

Рассмотрим характер изменения метрики решетки при фазовом переходе для образца с $y = 0.1$ (рис. 2а). Интересно, что при фазовом переходе параметр a не испытывает никаких скачков и практически не меняется по величине. Параметры b и c обнаруживают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx -4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx 5 \cdot 10^{-3}$, что приводит к скачку объема $\Delta V/V \sim 1 \cdot 10^{-3}$. Ниже температуры перехода параметры b и a слабо меняются, параметр c уменьшается при уменьшении температуры. Диапазон двухфазного состояния, определенный по параметру c , составляет примерно (280–295) К. Выше T_S (в гексагональной фазе) параметры a и $b' = b/\sqrt{3}$ совпадают. Для образца с $y = 0.3$ температура T_S уменьшается, а максимальное изменение параметра $\Delta c/c$ в диапазоне (80– T_S) К и скачок при T_S несколько увеличиваются (рис. 2б; для удобства сравнения масштабы на рис. а и б по оси ординат выбраны одинаковыми).

В образцах с различным замещением y полуширина всех рефлексов на рентгенограмме в неискаженной фазе несколько увеличивается, что типично для замещенных и разбавленных систем и отражает неоднородность параметров структуры по объему образца. Характер расщепления и изменения рефлексов при структурном переходе в целом остается таким же, меняются только величины искажения решетки и скачков параметров. Отметим, что для всех замещенных образцов отношение интенсивностей компонент расщепленного рефлекса с $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$ при ромбическом искажении структуры соответствует статистическому 2 : 1. Это свидетельствует о сохранении знака ромбического искажения. Элементарная ячейка растягивается вдоль одной из осей второго порядка, перпендикулярных гексагональной оси, тогда как вдоль двух других эквивалентных осей размер ячейки не меняется.

Небольшую деформацию решетки при структурном переходе принято описывать в терминах анизотропной (изменение степени ромбического искажения) $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и изотропной (изменение объема) $\Delta V/V = \Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c$ деформаций. Анизотропная деформация, как уже говорилось, однозначно определяется расщеплением ре-

флекса ((400) + (260)) и измеряется достаточно точно, так как связанная с деюстировкой образца систематическая ошибка не сказывается на точности измерений. Изменение объема при условии $\Delta a/a \approx 0$ определяется, как следует из формулы, близкими по величине и имеющими разные знаки изменениями параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$. Поэтому скачок объема $\Delta V/V$ при фазовом переходе невелик, а ошибка его определения значительная (за счет систематических ошибок). Поэтому для анализа изменения деформации решетки при фазовом переходе в зависимости от замещения y ионами Zn мы используем далее величины ε_o и $\Delta c/c$.

Для незамещенного образца с $y = 0$ фазовый переход сопровождается скачками степени ромбического искажения $\varepsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3) и параметра $\Delta c/c$ (рис. 3), а также объема $\Delta V/V \sim -1 \cdot 10^{-3}$. С понижением температуры от $T \leq T_S$ параметр c уменьшается, параметр b практически не меняется, а параметр a , наоборот, немного растет (отрицательное тепловое расширение), что приводит к уменьшению степени ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ в два раза при $T = 80$ К (кривая на нижней части рис. 3). Похожее поведение наблюдалось ранее для близкого соединения – стехиометрического Er-кобальтита [31, 32].

При увеличении замещения y ионами Zn величина скачка ромбической деформации при T_S немного растет, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается. Таким образом, для образца с $y = 0.3$ величина ромбической деформации при $T = 80$ К максимальна и составляет $\varepsilon_o \approx -5 \cdot 10^{-3}$. Изменение параметра $\Delta c/c$ в зависимости от замещения y ионами Zn обнаруживает аналогичные закономерности. Величина скачка $\Delta c/c$ при T_S немного растет, а монотонное изменение при более низких температурах уменьшается (рис. 4). Скачки параметров $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$ при фазовом переходе обуславливают небольшой скачок объема $\Delta V/V$, который недостаточно надежно регистрируется на фоне разброса экспериментальных данных. Отметим, что диамагнитное разбавление ионами Zn в серии кобальтитов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ иначе сказывается на объемной деформации, чем отклонение от стехиометрии по кислороду, исследуемое в Er-кобальтите [32, 36].

Фазовые переходы в тетраэдрических и октаэдрических сетках подразделяются на переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок. Фазовые переходы смещения в тетраэдрических сетках описаны в работе [33] и часто вызываются мягкими оптическими фононами. Эти моды могут распро-

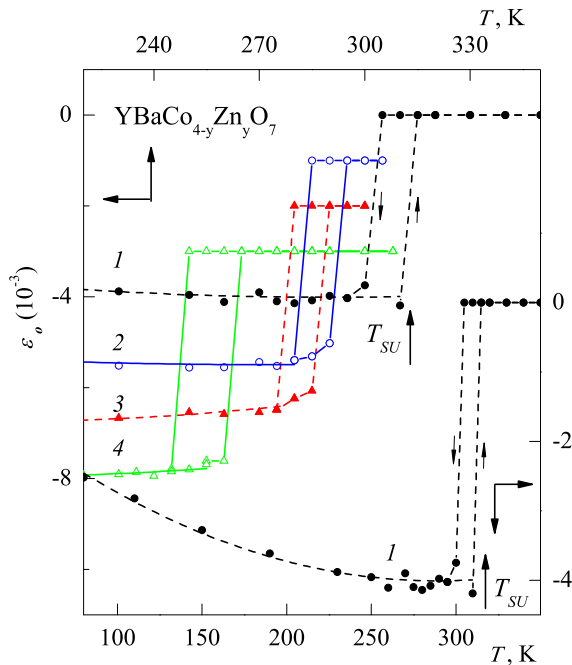


Рис. 3. Изменения степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ с температурой стехиометрических замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 — $y = 0$, 2 — $y = 0.1$, 3 — $y = 0.2$, 4 — $y = 0.3$). В нижней части рисунка показана зависимость $\varepsilon_o(T)$ для образца с $y = 0$ в более широком диапазоне температур

страняться в виде поворота тетраэдров без их искажений [34] (жесткие моды/rigid-unit modes или RUM [35]) и наиболее характерны для систем, содержащих цепочки тетраэдров. В пределах смещения между температурой перехода T_S и углом φ_0 поворота тетраэдров при $T = 0$ К установлена связь $k_B T_S = K \varphi_0^2$. Таким образом, при понижении температуры T_S угол φ_0 поворота и связанная с ним ромбическая деформация уменьшаются. Для системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ эксперимент обнаруживает, наоборот, увеличение анизотропной деформации при понижении температуры по РЗ-ряду или при разбавлении кобальтовой подсистемы.

3.2 Упругие свойства системы $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$

Для исследования влияния разбавления в Со-подсистеме ионами Zn^{2+} на структурные переходы проводились также измерения упругих свойств серии соединений $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$). Для удобства сравнения на рисунках приведены относительные изменения модуля

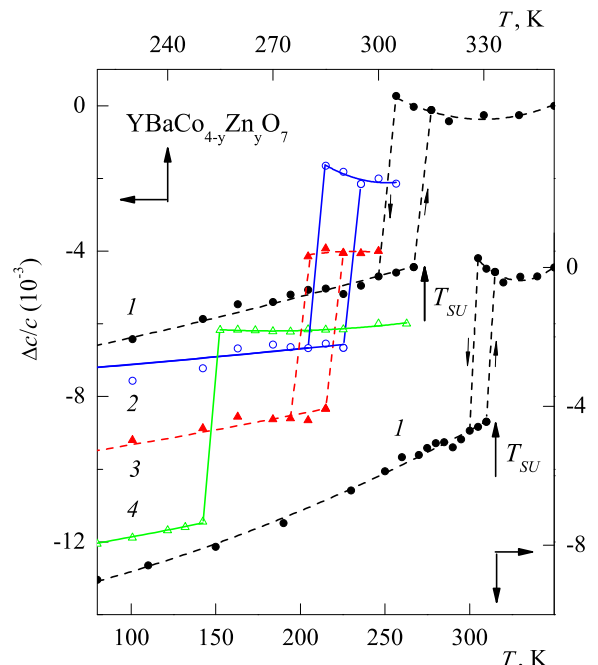


Рис. 4. Изменения параметра $\Delta c(T)/c$ с температурой стехиометрических замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 — $y = 0$, 2 — $y = 0.1$, 3 — $y = 0.2$, 4 — $y = 0.3$). В нижней части рисунка показана зависимость $\Delta c/c(T)$ для образца с $y = 0$ в более широком диапазоне температур

$\Delta E(T)/E_0$, $\Delta E(T) = E(T) - E_0$, $E_0 = E(T = 300\text{K})$, нормированные на значение E_0 при $T = 300$ К.

Кривые $\Delta E(T)/E_0$, полученные при медленном охлаждении (темные точки) и медленном нагреве (светлые точки), обнаруживают различие, которое постепенно уменьшается при последующих термоциклированиях (гистерезис, рис. 5). Последовательное термоциклирование приводит к стабильным кривым с петлями гистерезиса, которые приводятся далее на рисунках. Одной из причин гистерезиса на кривой $\Delta E(T)/E_0$ может быть различное доменное состояние образца ниже T_S при термоциклировании.

Структурный фазовый переход в $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ обуславливает смягчение модуля Юнга при понижении температуры, которое начинается значительно выше температуры фазового перехода. 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 вблизи T_S кривая, соответствующая охлаждению образца, проходит выше кривой, соответствующей нагреванию.

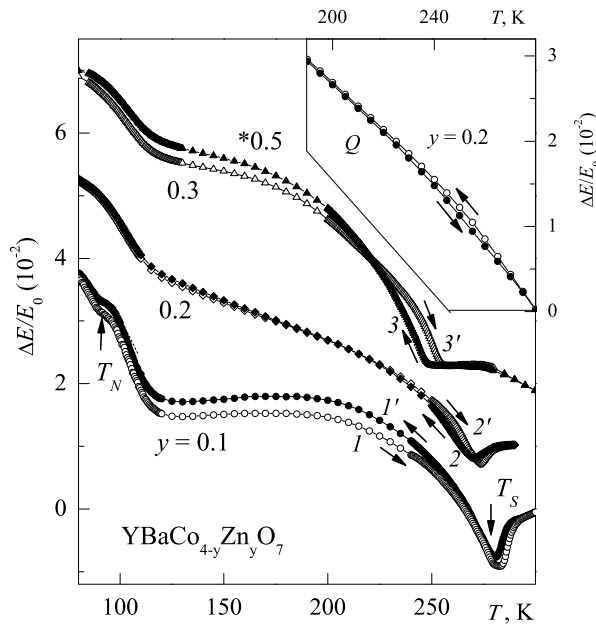


Рис. 5. Зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ от температуры для стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 — $y = 0.1$, 2 — $y = 0.2$, 3 — $y = 0.3$) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки; кривые для различных образцов смещены по вертикальной оси на произвольную величину). На вставке показана зависимость от температуры модуля Юнга в области структурного перехода для закаленного образца Q с $y = 0.2$

При увеличении разбавления кобальтовой подсистемы на кривых $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается уменьшение минимумов и смещение их в область более низких температур (рис. 5). Температуры локальных минимумов, обусловленных структурными переходами, для образцов с $y = 0.1, 0.2, 0.3$ при нагреве T_{SU} и охлаждении T_{SD} лежат ниже 300 К, т. е. искажение структуры при комнатной температуре отсутствует. Это поведение упругих модулей для образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ согласуются с рентгеновскими данными о температурах структурных переходов для этих соединений.

Полезно сравнить зависимости $\Delta E(T)/E_0$ модуля Юнга от температуры для отожженного и закаленного образцов (см. вставку на рис. 5 для образца Q с $y = 0.2$). До отжига выраженных минимумов и аномалий в области температур (200–280) К не наблюдалось ни для одного из образцов. В области перехода присутствовали только небольшие петли гистерезиса у разбавленных образцов. После отжига для всех образцов видны выраженные минимумы и петли гистерезиса.

Изменение температуры перехода образцов при разбавлении кобальтовой подсистемы ионами Zn^{2+} можно также обнаружить на температурных зависимостях коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ (рис. 6). Для образца с $y = 0.1$ на кривой $q^{-1}(T)$ наблюдается λ -аномалия в области температур (275–285) К, что указывает на наличие фазового перехода. Для образцов с $y = 0.2, 0.3$ эта аномалия размывается и превращается в ступеньку. Для закаленных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ в области перехода аномалий на кривой $q^{-1}(T)$, так же как и на кривых $\Delta E(T)/E_0$, не наблюдается (ср. кривые для образцов A и Q на рис. 6 и вставке).

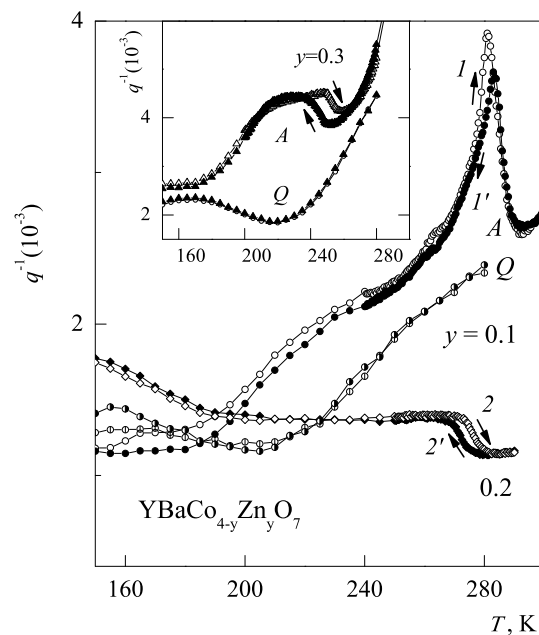


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для стехиометрических замещенных образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривая 1 — $y = 0.1$, 2 — $y = 0.2$, 3 — $y = 0.3$) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного перехода. На вставке показано сравнение температурных зависимостей $q^{-1}(T)$ для закаленного и отожженного образцов $YBaCo_{4-y}Zn_yO_{7+x}$ с разбавлением $y = 0.3$

В замещенных и неоднородных образцах встает вопрос об определении температуры фазового перехода по кривым $\Delta E(T)/E_0$. В чистых однородных образцах переход, согласно термодинамике, сопровождается скачком на кривой $\Delta E(T)/E_0$, который очень близок к минимуму кривой. На производной $(1/E_0)dE(T)/dT$ эти точки соответствуют максимуму кривой и нулю ее производной. Температура λ -аномалии на кривой $q^{-1}(T)$ для образца с

$y = 0.1$ ближе всего к минимуму на зависимости модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ (или производной этой кривой, равной нулю).

Для нестехиометрических или разбавленных образцов из-за неоднородности состава по объему аномалии размываются (в частности, скачок уменьшается) и указанные характерные температуры на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $(1/E_0)dE(T)/dT$ могут заметно различаться. Для образца с $y = 0.2$ верх ступеньки на зависимости $q^{-1}(T)$ («размытая» λ -аномалия) также совпадает с минимумом на зависимости модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$. Однако для образца с $y = 0.3$ эта аномалия ближе к минимуму на кривой $(1/E_0)dE(T)/dT$, соответствующей наиболее выраженной точке на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Для определения температуры структурного фазового перехода и величины гистерезиса мы использовали температурные зависимости производной $(1/E_0)dE(T)/dT$, где температура перехода соответствовала нулю (образцы с $y = 0.1$ и 0.2) или минимуму производной (образец с $y = 0.3$) (рис. 7).

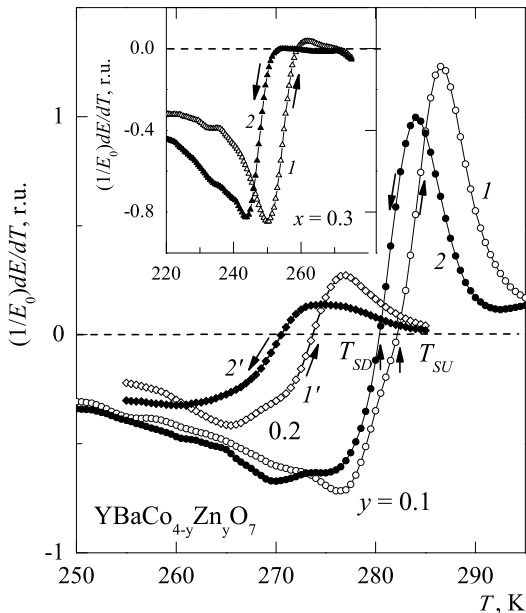


Рис. 7. Зависимость производной модуля Юнга $(1/E_0)dE(T)/dT$ от температуры для стехиометрических замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с различным разбавлением Zn (кривые 1, 1' — $y = 0.1$, 2, 2' — $y = 0.2$) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки) в области структурного перехода. На вставке показана температурная зависимость $(1/E_0)dE(T)/dT$ для отожженного образца с разбавлением Zn $y = 0.3$

Таким образом, из упругих данных следует наличие структурного перехода в отожженных стехиометрических образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$, что подтверждают рентгеновские исследования структуры образцов. Отметим, что T_{SU} и T_{SD} , определенные по рентгеновским данным и измерениям упругих свойств, несколько различаются. Рентгеновские данные определяют границы устойчивости симметричной и искаженной фаз, тогда как соответствующие аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ задают температуры, при которых низкотемпературная/высокотемпературная фаза имеют наибольший объем. Искажение кристаллической структуры в стехиометрических разбавленных образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ приводит к снятию фрустраций и, как уже говорилось, способствует последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме ниже T_S . В этом случае можно ожидать появление явно выраженного магнитного фазового перехода и аномалий упругих свойств системы при T_N .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано изменение характеристик структурного фазового перехода при замещении ионов Co ионами Zn в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$). Согласно рентгеновским исследованиям для чистого образца YBaCo_4O_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 $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. Аналогичные аномалии испытывают параметры структуры и y замещенных образцов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ с разбавлением $y = 0.1, 0.2, 0.3$. Температура структурного перехода T_{SU} и T_{SD} монотонно и почти линейно падает при увеличении замещения y (рис. 1). Таким образом, температуры T_{SU} и T_{SD} в системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ падают при увеличении параметров a и c решетки. Хорошо известно, что при замещении в редкоземельной подсистеме $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ температура структурного перехода, наоборот, растет при увеличении параметров a и c решетки.

Искажение структуры сопровождается выраженными аномалиями модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ в замещенных отожженных образцах, тогда как в закаленных образцах аномалии упругих свойств практически не наблю-

даются. Отличие упругих свойств закаленных и отожженных образцов обусловлено, по-видимому, небольшим отклонением $x < 0.05$ от стехиометрии и неравновесным распределением нестехиометрического кислорода при закалке. Замещение ионами Zn приводит к качественному изменению характера аномалии модуля Юнга в области T_S , а именно, к резкому уменьшению и далее полному исчезновению скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$. Это может быть связано с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом замещении в кобальтовой подсистеме, так как вклады этих деформаций в модуль Юнга различаются [36, 37].

Разбавление кобальтовой подсистемы и отклонение от стехиометрии по-разному сказываются на искажении структуры и упругих свойствах. Согласно нашим рентгеновским данным при небольшом отклонении от стехиометрии ($x < 0.05$ для закаленных образцов Q) величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет знак.

В настоящее время отсутствует общепринятое мнение о механизме структурного перехода в РЗ-кобальтатах и обсуждаются различные модели. Полученные данные об искажении структуры при фазовом переходе свидетельствуют об уменьшении отношения параметров решетки c/a_{av} , которое может быть важным фактором для устойчивости структуры.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schiffer and A. P. Ramirez, *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996).
2. M. J. Harris and M. P. Zinkin, *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 417 (1996).
3. J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B* **48**, 9539 (1993).
4. P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier et al., *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997).
5. L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng et al., *Phys. Rev. B* **74**, 172401 (2006).
6. P. Manuel, L.C. Chapon, P.G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
7. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
8. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
9. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
10. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
11. E.A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D.J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
12. E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).
13. Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Смоленцев и др., *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
14. A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1136 (2006).
15. D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
16. D.D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
17. M. Markina, A.N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **322**, 1249 (2010).
18. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Confer. Ser.* **145**, 012076 (2009).
19. Z.A. Kazei, V.V. Snegirev, A.A. Andreenko et al., *Solid State Phenomena* **233-234**, 145 (2015).
20. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, 98 (2006).
21. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., *Phys. Rev. B* **88**, 174403, (2013).
22. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165110 (2006).
23. З.А. Казей, В.В. Снегирев, А.С. Андреевко и др., *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
24. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
25. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
26. A. I. Rykov, Y. Ueda, M. Isobe, N. Nakayama et al., *New J. Phys.* **12** 043035 (2010).
27. З.А. Казей, В.В. Снегирев, Л.П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **153**, 782 (2018).

- 28.** Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., Неорганические материалы **49**, 668 (2013).
- 29.** А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., Известия РАН. Сер. физическая **77**, 173 (2013).
- 30.** М. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., J. Mater. Chem. **12**, 1761 (2002).
- 31.** З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко, Письма в ЖЭТФ **112**, 189 (2020).
- 32.** З.А. Казей, В.В. Снегирев, М.С. Столяренко, ЖЭТФ **160**, 689 (2021).
- 33.** M. T. Dove, M. Gambhir, K. D. Hammonds et al., Phase Transit. **58**, 121 (1996)
- 34.** A. Rykov, K. Nomura, T. Mitsui et al., Physica B **350**, 287 (2004)
- 35.** H. Boysen, B. Dorner, F. Frey et al., J. Phys. Chem. **13**, 6127 (1980)
- 36.** M. Fukuhara, M. Yagi, and A. Matsuo. Phys. Rev. B **65**, 224210 (2002).
- 37.** L. R. Testardi. Phys. Rev. B **12**, 3849 (1975).