

# 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 слабонестехиометрических 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  $\text{R}^{3+}$  содержат ионы кобальта смешанной валентности  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  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

$P6_3mc$  (или тригональной  $P31c$ ) пространственной группой [7–11]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры  $\text{CoO}_4$ , 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  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . 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  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  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  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [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  $P6_3mc$  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  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  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 кобальтата 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 Co-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 кобальтатах  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  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  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ИтО-МГр.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.7%, Alfa-Aesar) и карбонат  $\text{BaCO}_3$  (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 перетирированием. 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  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  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  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  [23] не позволяет получать требуемые значения  $x$  отжигом при заданных значениях температуры и парциального давления кислорода. Промежуточные составы  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  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  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{HCl}$ , содержащем избыток  $\text{KI}$ . Восстановление высоковалентных ионов  $\text{Co}^{3+}$  образца до ионов  $\text{Co}^{2+}$  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 индицировались 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  $\pm 0.03$  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

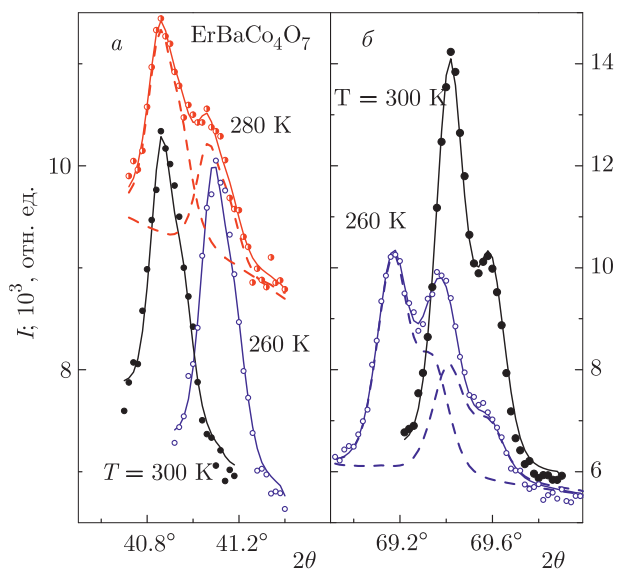
Структурные исследования образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , выполненные в нашей работе, представляют интерес как с точки зрения обнаружения искажения структуры, снимающего фрустрации, так и для выяснения природы структурного перехода в семействе РЗ-кобальтитов. Для стехиометрического образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индицируются 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  $69^\circ$ ), 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

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

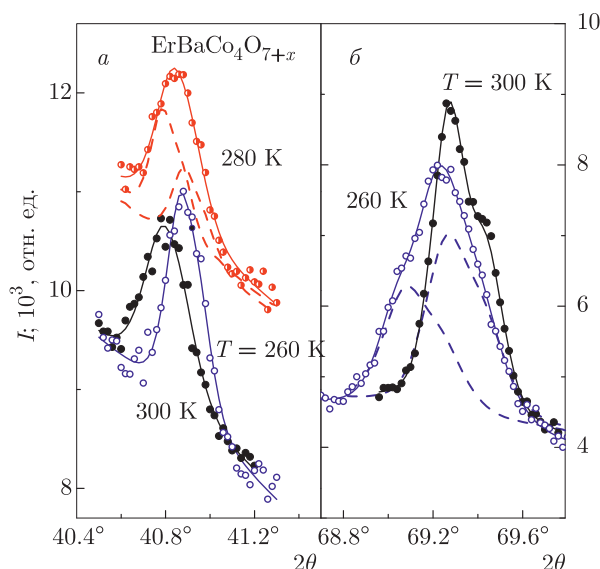
$d_{1,2}^{-1} = 2 \sin(\theta_{1,2})/\lambda$ , где  $\theta_1 = \theta_{400}$ ,  $\theta_2 = \theta_{260}$  — брэгговские углы соответствующих рефлексов.

Для отожденного 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  $\text{Co}$  стехиометрического  $A$  образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$  в гексагональной ( $T = 300$  К), орторомбической ( $T = 260$  К; штриховые кривые — компоненты расщепленного при искажении пика) фазах и двухфазном состоянии ( $T = 280$  К; 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  $\text{Co}$  закаленного  $Q$  образца  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  в гексагональной ( $T = 300$  К), орторомбической ( $T = 260$  К; штриховые кривые — компоненты расщепленного при искажении пика) фазах и двухфазном состоянии ( $T = 280$  К; 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  $A$  и  $Q$  видно, что для слабостехиометричного  $\text{Er}$ -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 остае-

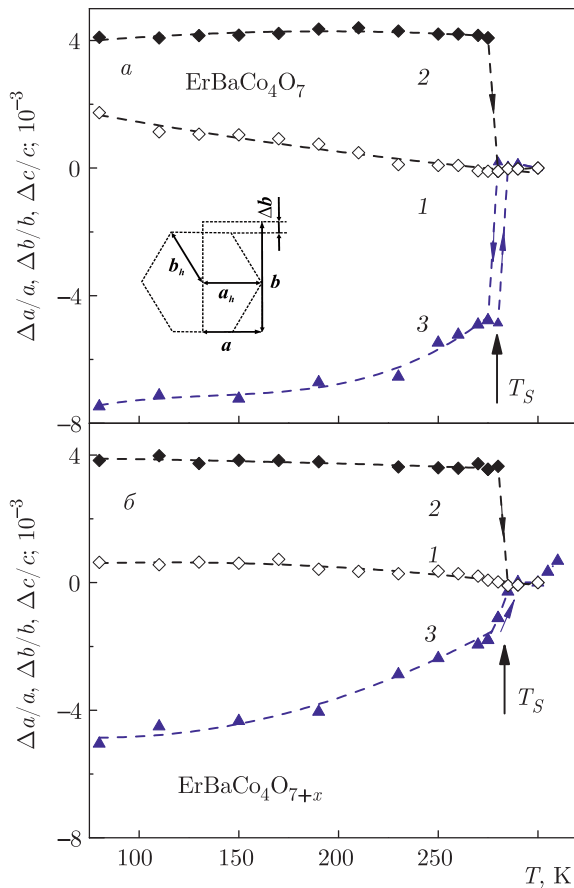
ся таким же, меняются только величины искажения решетки и скачков параметров. Отметим, что отношение интенсивностей расщепленного рефлекса с  $2\theta_{1,2} \approx 69^\circ$  при ромбическом искажении структуры не соответствует статистическому 2 : 1, наблюдаемому для стехиометрического образца  $A$ , не наблюдается (см. рефлексы при температурах 260 и 280 К на рис. 2а и обсуждение далее). Это уширение рефлекса (004), сохраняющееся вплоть до примерно 310 К, 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  $A$  и  $Q$  приведены на рис. 3. Для удобства сравнения для всех параметров приведены относительные изменения, например,

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

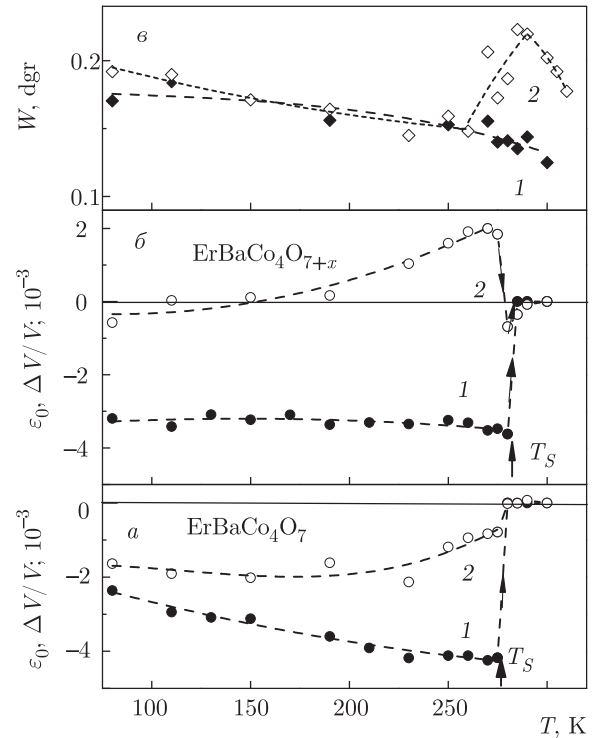
$$a_0 = a(T = 300 \text{ К}),$$

нормированные на их значение при  $T = 300$  К. 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  $\epsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$  (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)

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

(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  $\epsilon_o \approx -4 \cdot 10^{-3}$  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  $\varepsilon_o$  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-

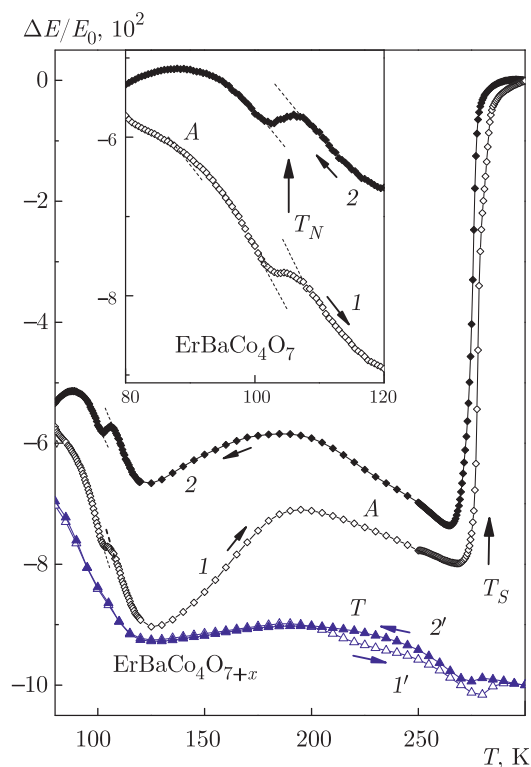
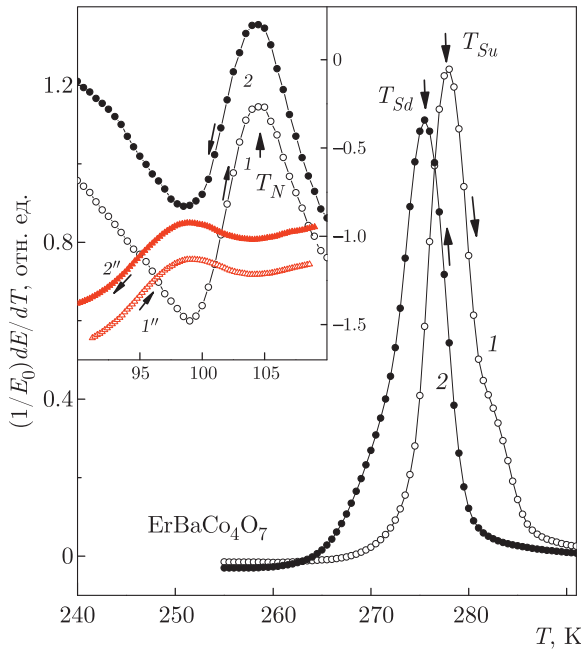


Рис. 5. Зависимость относительной величины модуля Юнга  $\Delta E(T)/E_0$  от температуры для стехиометрического  $A$  (кривые 1, 2; штриховыми линиями показана экстраполяция температурного хода вне аномалии) и термообработанного  $T$  (кривые 1', 2') образцов  $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при нагреве (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.

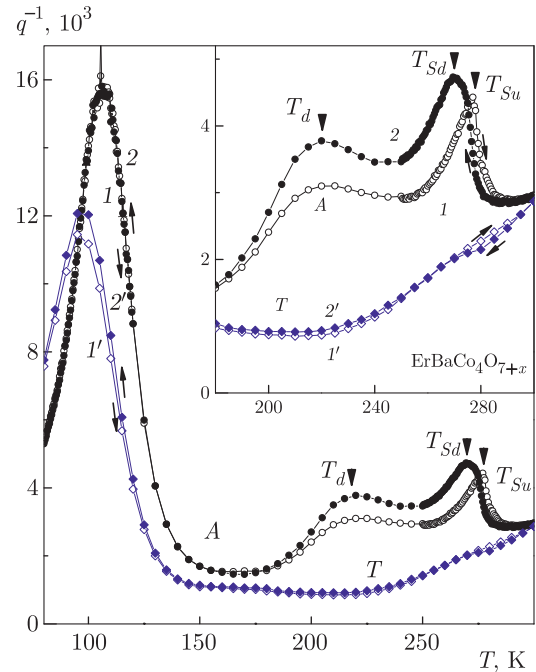
Структурный переход в образце  $A$  сопровождается двойным максимумом на зависимости внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  при  $T_S$  и  $T_d = 220$  К (рис. 7).



**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

Максимум при нагреве при  $T_{Su} = 278$  К имеет вид  $\lambda$ -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.



**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

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 кобальтатах  $\text{RBaCoZn}_3\text{O}_{7+x}$ , что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Со-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 РЗ-кобальтатах и обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в Со-подсистеме, оптимизация ненасыщенных связей Ва-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 Со-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  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [21], т. е. основную роль в формировании магнитного поведения РЗ-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. 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. 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).