

# АНОМАЛИИ МОДУЛЯ ЮНГА ПРИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТАХ $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ( $R = Y, \text{Tm-Lu}$ )

З. А. Казей<sup>a\*</sup>, В. В. Снегирев<sup>a</sup>, А. С. Андреев<sup>a</sup>, Л. П. Козеева<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2010 г.

Проведены экспериментальные исследования упругих свойств редкоземельных кобальтитов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$  ( $R = Y, \text{Tm-Lu}$ ) в области температур (80–300) К. Обнаружено значительное смягчение модуля Юнга  $\Delta E(T)/E_0 \approx -(1-2) \cdot 10^{-1}$  кобальтитов с ионами Lu и Yb, отражающее неустойчивость кристаллической структуры при понижении температуры и сопровождающееся обратным скачком в точке структурного фазового перехода первого рода. Смягчение модуля Юнга и скачок при фазовом переходе уменьшаются на порядок, а температура перехода  $T_s$  и гистерезис  $\Delta T_s$  растут от Lu- к Tm-соединению. Значительная величина смягчения модуля Юнга при структурном переходе в Lu- и Yb-кобальтитах свидетельствует об обращении в нуль соответствующей упругой константы, тогда как в Tm-кобальтите эта константа не является «мягкой» модой фазового перехода. Установлено, что структурный фазовый переход в Lu- и Yb-кобальтитах сопровождается значительным максимумом поглощения в точке фазового перехода и дополнительным максимумом в низкотемпературной фазе, а аномалии поглощения для Tm-кобальтита на порядок меньше.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование соединений, имеющих две и более взаимно связанные подсистемы и обнаруживающих одновременно несколько упорядоченных состояний (магнитное, квадрупольное, зарядовое, сегнетоэлектрическое и др.) и фазовых переходов различной природы, является в настоящее время актуальнейшей проблемой физики твердого тела. Неудивительно, что эти системы демонстрируют необычное сочетание физических свойств — структурных, магнитных, магнитоупругих, упругих, электрических, сегнетоэлектрических — и обнаруживают новые физические явления. Этим соединениям посвящено множество экспериментальных и теоретических работ, результаты анализируются и суммируются в обширных обзорах [1]. К такого типа системам относятся и редкоземельные (РЗ) кобальтиты сложного состава  $R\text{BaCo}_4\text{O}_x$  ( $x = 7.0 \pm \delta, 8.0 \pm \delta$ ), имеющие связанные  $3d$ - и  $4f$ -магнитные подсистемы [2, 3].

Семейство РЗ-кобальтитов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , обнаруживающее необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в  $3d$ -подсистеме, интенсивно исследуется последние несколько лет [4–6]. При высоких температурах эти соединения имеют гексагональную структуру  $P6_3mc$  [7–9], которая испытывает небольшие ромбические искажения при понижении температуры. Величина ромбического искажения для Yb-кобальтита, например, составляет  $(a - b/\sqrt{3})/a = -6.1 \cdot 10^{-3}$  ( $a \approx a_h, b \approx \sqrt{3}a_h, a_h = b_h = 6.26539\text{Å}$ ) [10]. Температура структурного фазового перехода  $T_s$  монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ-иона, так что начиная с Er-кобальтита фазовый переход происходит при температуре ниже 300 К [3, 11]. Искажение структуры при этом фазовом переходе меняет геометрию обменных связей и, таким образом, должно сказываться на магнитных фазовых переходах в Co-подсистеме, которые имеют место при  $T_N < T_s$  [11, 12].

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

Структурные и магнитные фазовые переходы в семействе RЗ-кобальтитов исследовались различными методами, главным образом, магнитными и калориметрическими [3, 11]. Много работ посвящено исследованию природы и особенностей различных транспортных свойств в системах с переменной валентностью [2, 13]. Отметим, однако, что часто аномалии соответствующих термодинамических свойств при фазовом переходе слабо выражены на фоне различных вкладов, например, фононном, и не позволяют надежно исследовать влияние различных факторов на фазовые переходы. По этой причине, по-видимому, экспериментальные данные о фазовых переходах, особенно, структурных, не являются, на наш взгляд, достаточно полными и достоверными. Так, при исследовании теплоемкости [3, 11] температура фазового перехода первого рода определяется без учета гистерезиса; наличие гистерезиса и его изменение по ряду RЗ-кобальтитов не отслеживается. При этом упругие свойства, модуль Юнга и внутреннее трение, которые очень чувствительны к наличию фазовых переходов различной природы, для этих систем практически не изучены. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию упругих свойств в области структурных фазовых переходов в RЗ-кобальтитах RВaСo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> с ионами Y, Tm–Lu.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования упругих свойств проводились на поликристаллических образцах RВaСo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (R = Y, Tm–Lu), синтезированных по керамической технологии с многократным обжигом на воздухе. Для твердофазного синтеза использовались оксиды R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос.ч.), Со<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ч.д.а.), ВаСО<sub>3</sub> (ос.ч.), предварительно отожженные соответственно при температурах 800 °С, 700 °С, 500 °С. Стехиометрическая смесь исходных компонентов тщательно перетиралась в агатовой ступке с помощью ацетона, загружалась в корундовый тигель, уплотнялась и помещалась в печь с омическим нагревом. Отжиг проводился многоступенчато при температурах 850 °С–900 °С–950 °С–1000 °С–1050 °С по 20 ч при каждой температуре с промежуточным перетиранием. Взвешивание образца до и после отжига на каждой ступени свидетельствовало о том, что при  $T = 870$  °С практически полностью происходила декарбонизация ВаСО<sub>3</sub>. На окончательном этапе порошок прессовался в таблетки и отжигался при  $T = 1100$  °С в течение 50–70 ч, после чего охлаждался

с выключенной печью до комнатной температуры. Содержание кислорода в керамиках после такого отжига было близко к 7.0.

Фазовый состав контролировался рентгенографически на дифрактометре «Stoe STADI-P» на  $K_{\alpha 1}$ -излучении Со с точностью около 1 %. Все линии на рентгенограммах образцов RВaСo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> с ионами Y, Tm–Lu при комнатной температуре индиферировались в рамках гексагональной или слабо искаженной (для Y-кобальтита) гексагональной структуры, кроме одной примесной линии неустановленной фазы (относительная интенсивность около 3 %). Значения параметров гексагональной элементарной ячейки  $a_h$  и  $c_h$ , определенные по рефлексам (205) и (4 $\bar{2}$ 0), совпадали с литературными данными. Плотность керамических образцов составляла (75–80) % от рентгеновской.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  измерялись методом составного резонатора на частоте около 110 кГц в интервале температур 80–300 К. В автоматизированной установке в качестве задающего генератора использовался Agilent 33120A, в качестве регистрирующего устройства — цифровой осциллограф Tektronix TDS 1002. Температура измерялась и контролировалась с помощью температурного контроллера Lakeshore 331 с точностью  $\pm 0.03$  К. Температурные измерения проводились в режиме стационарного состояния, а температурный шаг и выдержка в области фазового перехода варьировались в широких пределах, обеспечивающих стационарность. Управление экспериментом и первичная обработка проводились на стандартном IBM-совместимом компьютере с интерфейсом IEEE-488 с использованием оригинального программного обеспечения. Поликристаллические образцы позволяли проводить измерения упругих свойств непосредственно вблизи  $T_s$ , где для кристаллов измерения вдоль «мягкого» направления осложнены из-за большого поглощения звука.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

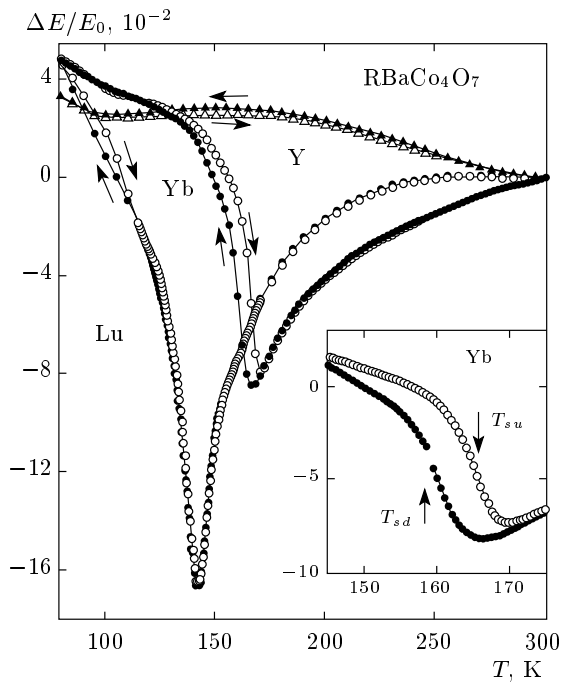
### 3.1. Модуль Юнга и внутреннее трение

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости относительной величины модуля Юнга

$$\frac{\Delta E(T)}{E_0} = \frac{E(T)}{E_0} - 1,$$

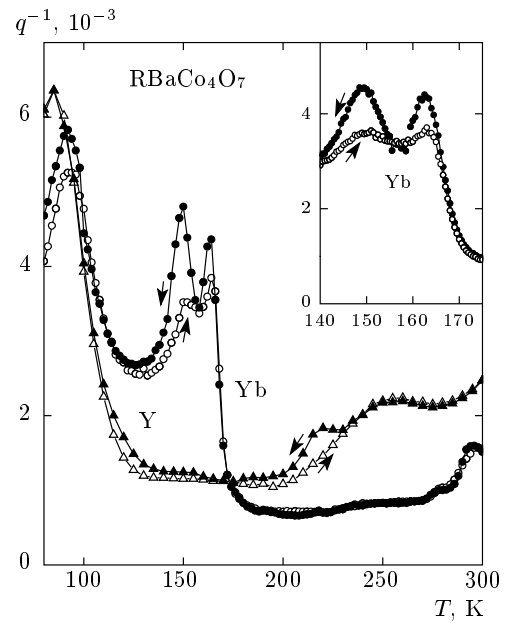
$$\Delta E(T) = E(T) - E_0, \quad E_0 = E(T = 300 \text{ К})$$

и коэффициента внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  для кобальтитов Y, Yb и Lu. Для удобства сравнения за-



**Рис. 1.** Зависимость относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  поликристаллических образцов  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  от температуры в области структурного фазового перехода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана область фазового перехода образца  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  в большем масштабе

висимости  $\Delta E(T)/E_0$  для всех образцов нормированы на их значение  $E_0$  при  $T = 300$  К. Видно, что для  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ , уже начиная с комнатной температуры, наблюдается смягчение модуля Юнга при понижении температуры, достигающее максимальной величины  $\Delta E(T)/E_0 \approx -9 \cdot 10^{-2}$  при  $T_{min} \approx 170$  К. При дальнейшем понижении температуры происходит резкий скачок, характерный для фазовых переходов первого рода. Зависимость  $\Delta E(T)/E_0$  в области фазового перехода обнаруживает температурный гистерезис порядка 7 К (вставка на рис. 1), при этом температура фазового перехода  $T_s$ , определенная по скачку или максимуму производной  $dE(T)/dT$ , лежит в диапазоне (160–170) К. Вне области фазового перехода зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  при нагреве и охлаждении практически совпадают. Наблюдаемые температуры перехода и гистерезиса для  $\text{Yb}$ -кобальтита хорошо согласуются с данными, полученными в работе [2] при исследовании сопротивления и коэффициента Зеебака. Величина гистерезиса в области фазового перехода, как было обнаружено в этой работе, различна для стационарного



**Рис. 2.** Температурная зависимость внутреннего трения  $q^{-1}$  поликристаллических образцов  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  в области структурного фазового перехода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана область фазового перехода образца  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  в большем масштабе

температурного режима и режима температурного дрейфа.

Модуль Юнга  $\text{Lu}$ -кобальтита обнаруживает качественно похожее поведение при понижении температуры. Максимальное смягчение модуля  $\Delta E(T)/E_0 \approx -17 \cdot 10^{-2}$  при  $T_{min} \approx 140$  К в два раза больше и сопровождается более резким скачком. Однако зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  при нагреве и охлаждении практически совпадают в исследованной области температур, исключая область ниже  $T = 110$  К.

Для  $\text{Y}$ -соединения, которое в исследуемой области температур не испытывает структурного фазового перехода ( $T_s > 300$  К), модуль Юнга обнаруживает монотонное возрастание  $\Delta E(T)/E_0 \approx 3 \cdot 10^{-2}$  вплоть до температуры 80 К. Небольшая аномалия ниже 130 К коррелирует с ростом поглощения в этой области (см. далее) и имеет, по-видимому, релаксационную природу.

Коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  для  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  резко возрастает, примерно в 5 раз, в области фазового перехода и обнаруживает два сравнимых по величине максимума поглощения  $q^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ . Один максимум  $q^{-1}(T)$  совпадает с границей устойчивости низкотемпературной фазы,

а второй смещен вниз по температуре примерно на 15 К (вставка на рис. 2). Коэффициент внутреннего трения, так же как и модуль Юнга, имеет заметный температурный гистерезис в области фазового перехода (вставка на рис. 2). Гистерезис характеризуется различной величиной максимумов поглощения при нагреве и охлаждении, тогда как положения максимумов не меняются. При понижении температуры ниже 130 К для Yb-соединения наблюдается сильное возрастание коэффициента внутреннего трения  $q^{-1}(T)$ , который достигает максимальной величины  $q^{-1} \approx 6 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 95$  К.

Для LuBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> коэффициент внутреннего трения также обнаруживает сильный максимум в области фазового перехода, величина которого почти на порядок больше, чем для Yb-кобальтита (не показан на рис. 2). Этот максимум также имеет сложную структуру и характеризуется наличием более слабого дополнительного пика со стороны высоких температур. Для Y-соединения поглощение невелико в области температур (300–130) К и начинает расти при более низкой температуре, достигая максимальной величины  $q^{-1} \approx 6 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 80$  К. Отметим еще дополнительный максимум поглощения  $q^{-1} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  в области  $T = 250$  К, который может быть связан с близостью структурного фазового перехода в Y-кобальтите, для которого  $T_s > 300$  К.

Модуль Юнга Tm-кобальтита демонстрирует несколько иное поведение в диапазоне температур (300–80) К. Смягчение модуля Юнга при понижении температуры также начинается с комнатной температуры, достигает максимальной величины  $\Delta E(T)/E_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$  при  $T_{min} \approx 210$  К (рис. 3), сопровождается скачком при фазовом переходе и продолжается при дальнейшем понижении температуры. Скачок более размыт и существенно меньше по величине, чем для Yb-кобальтита. При этом величина температурного гистерезиса  $\Delta T_s \approx 20$  К, наоборот, значительно больше и постепенно уменьшается при термоциклировании (сравните кривые 1, 2 и 3 на вставке рис. 3, соответствующие последовательным сериям измерений), достигая постоянной величины порядка 14 К.

При понижении температуры ниже 120 К наблюдается возрастание модуля Юнга примерно на  $3.5 \cdot 10^{-2}$ , так что при  $T = 80$  К величина  $\Delta E(T)/E_0$  практически возвращается к своему значению при комнатной температуре. Эта низкотемпературная аномалия может быть связана с магнитным упорядочением в Co-подсистеме. Интересно, что для Yb-кобальтита также видны признаки близости магнитного фазового перехода, проявляющиеся в увели-

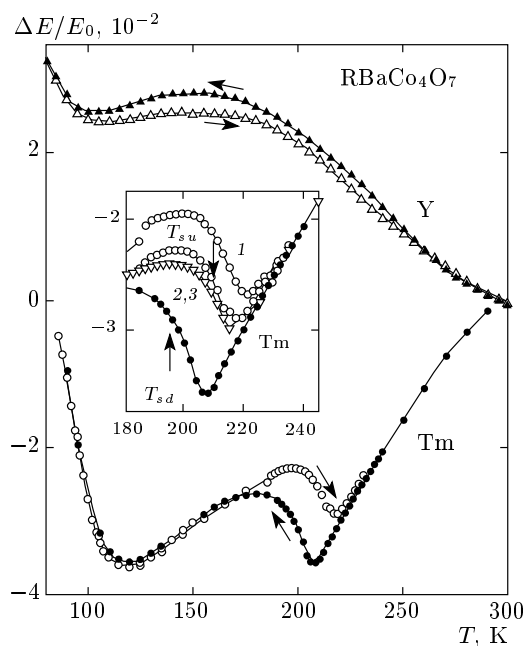
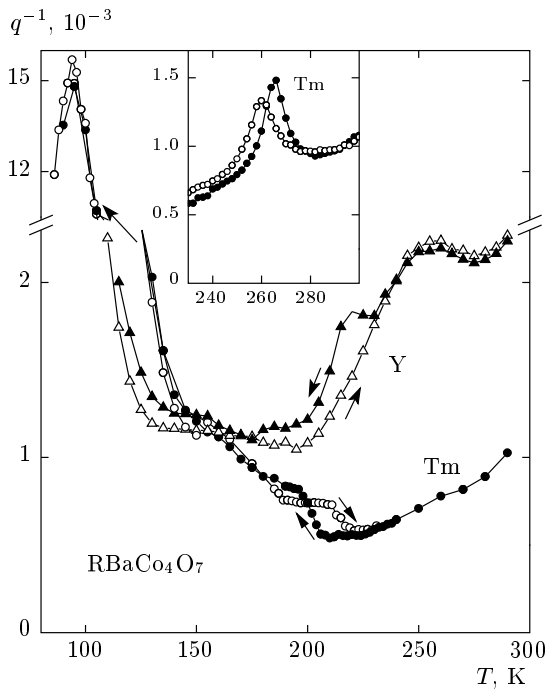


Рис. 3. Зависимость относительной величины модуля Юнга  $\Delta E/E_0$  поликристаллических образцов TmBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> от температуры в области структурного фазового перехода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана область фазового перехода образца TmBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> в большем масштабе; кривые 1, 2, 3 соответствуют последовательным сериям измерений при нагреве

чения производной на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  при  $T < 100$  К. Магнитные фазовые переходы в исследуемых кобальтитах, однако, не являются предметом настоящей работы и заслуживают отдельного рассмотрения.

Коэффициент внутреннего трения для TmBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> скачкообразно возрастает на величину порядка  $\Delta q^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-4}$  при фазовом переходе (рис. 4), что на порядок меньше, чем для YbBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. В низкотемпературной фазе внутреннее трение продолжает монотонно увеличиваться, однако остается заметно меньше, чем в Yb-кобальтите. И только при понижении температуры ниже 130 К коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}(T)$  для Tm-соединения сильно возрастает, достигая максимальной величины  $q^{-1} \approx 15 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 90$  К. Этот максимум поглощения, который может быть связан с магнитным фазовым переходом, в Tm-кобальтите более выражен, так как температура перехода для него выше.

Уменьшение амплитуды звуковой волны на порядков в наших экспериментах не дало заметных изменений зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  вблизи  $T_s$ . При уве-



**Рис. 4.** Температурная зависимость внутреннего трения  $q^{-1}$  поликристаллических образцов  $TmBaCo_4O_7$  и  $YBaCo_4O_7$  в области структурного фазового перехода при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показан релаксационный максимум образца  $TmBaCo_4O_7$

личении частоты от 110 до 330 кГц (третья гармоника) характерные температуры на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  практически не меняются. Однако при этом сильно возрастает поглощение, что не позволяет надежно исследовать характер зависимости максимумов  $q^{-1}(T)$  от частоты.

Кроме описанных аномалий, связанных со структурными фазовыми переходами, упругие характеристики исследуемых кобальтитов обнаруживают дополнительные особенности, в частности максимумы поглощения  $q^{-1}(T)$  в интервале температур (250–300) К. Эти максимумы в большей или меньшей степени видны для всех исследуемых кобальтитов (см., например, вставку на рис. 4 и рис. 2) и имеют, по-видимому, релаксационную природу. Их величина и характерная температура сильно зависят от термоциклирования и предыстории измерений.

### 3.2. Структурные фазовые переходы в РЗ-кобальтитах $RBaCo_4O_7$ ( $R = Tm-Lu$ )

Структурные фазовые переходы в семействе кобальтитов  $RBaCo_4O_{7+\delta}$  исследовались различными методами. Но как часто бывает для «модных» объ-

ектов, работы грешат неполнотой и противоречивостью экспериментальных данных. При исследовании термодинамических свойств (теплоемкости, магнитной восприимчивости) авторы часто приводят данные для области фазового перехода без указания условий эксперимента (нагрев–охлаждение, скорости изменения температур и др., см., например, работы [3, 11]). Однако значительный гистерезис при фазовом переходе первого рода делает эти экспериментальные данные некорректными.

Исследование упругих модулей, которые очень чувствительны к наличию фазовых переходов, может восполнить этот пробел. В отсутствие фазовых переходов постоянные упругой жесткости соединений, как известно, возрастают с понижением температуры и в области достаточно низких температур этот рост замедляется. Такое изменение упругих постоянных с температурой, являющееся следствием ангармоничности колебаний кристаллической решетки, наблюдается для Y-кобальтита в исследованной области температур.

В области различных фазовых переходов упругие постоянные испытывают значительные аномалии, особенно сильные для структурных переходов. Например в РЗ-цирконах структурный фазовый переход, обусловленный кооперативным эффектом Яна–Теллера, сопровождается обращением в нуль компоненты матрицы упругих модулей, сопряженной с деформацией («мягкая мода») [14, 15]. Например, при орторомбической деформации растяжения/сжатия вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  (деформации  $B_{1g}$ -типа) в тетрагональных цирконах смягчение до нуля при  $T_s$  испытывает упругая константа  $(c_{11} - c_{12})$ , а на других константах  $c_{ij}$  аномалии существенно меньше ( $\Delta c_{ij}/c_{ij} \sim 10^{-3}$ ) [14]. Таким образом, в этом случае зависимость модуля Юнга  $E(T)$  отражает по существу изменение с температурой соответствующей мягкой моды  $c_{ij}$ .

Для исследованных образцов кобальтитов смягчение модуля Юнга свидетельствует о неустойчивости кристаллической структуры при понижении температуры, а глубокие минимумы и последующие скачки на зависимостях  $\Delta E(T)/E_0$  обусловлены структурными фазовыми переходами. Вклад в модуль Юнга, обусловленный структурным переходом, после учета фононного вклада на основе Y-кобальтита обнаруживает четкие закономерности при движении по ряду РЗ-кобальтитов (рис. 5). Для последнего в серии Lu-соединения температура перехода  $T_s$  самая низкая, а смягчение модуля Юнга и скачок при фазовом переходе достигают максимальной величины. Для Yb-кобальтита величина

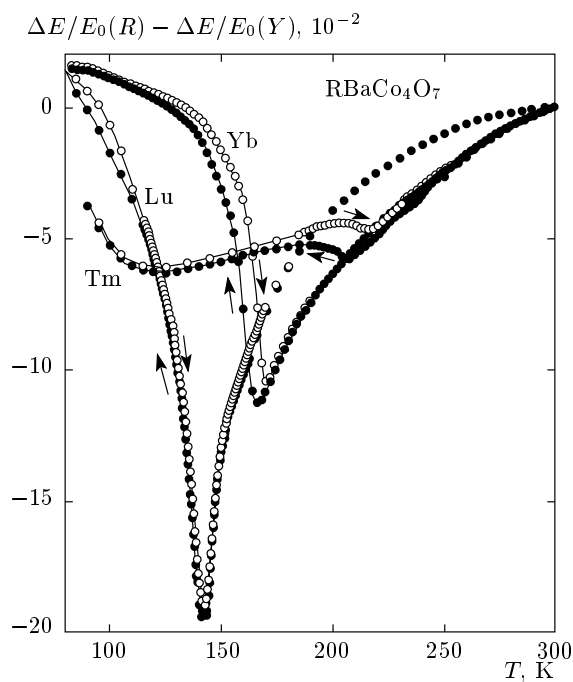


Рис. 5. Вклад в модуль Юнга при структурном переходе для образцов  $\text{TmBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$  при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки)

смягчения и скачка уменьшаются почти в два раза. В  $\text{Tm}$ -кобальтите скачок модуля на порядок величины меньше, а смягчение продолжается и после фазового перехода. Температура перехода  $T_s$  и гистерезис  $\Delta T_s$  при фазовом переходе монотонно растут от  $\text{Lu}$ - к  $\text{Tm}$ -соединению. Минимум зависимости  $\Delta E(T)/E_0$  для всех образцов приходится на температуру несколько более высокую, чем температура структурного фазового перехода  $T_s$ , а критическая температура  $T_s$  совпадает со скачком или с максимумом производной (точкой перегиба) на зависимости  $\Delta E(T)/E_0$ .

Фазовый переход сопровождается резким возрастанием поглощения в  $\text{Lu}$ - и  $\text{Yb}$ -кобальтатах, и значительно меньшим ростом в  $\text{Tm}$ -соединении. Кроме того, упругие свойства  $\text{RZ}$ -кобальтитов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Tm-Lu}$ ) имеют ряд дополнительных аномалий при температурах, отличных от  $T_s$ . Максимум поглощения в низкотемпературной фазе связан, по-видимому, с релаксацией структурных доменов. В этом случае можно ожидать сильного влияния на величину «доменного» максимума  $q^{-1}$  магнитного поля, которое будет поддерживать монодоменные кристаллиты с осью легкого намагничивания вдоль поля, и они, таким образом, не будут давать вклада в релаксационное поглощение звука.

В настоящее время природа и механизм структурного перехода в  $\text{RZ}$ -кобальтатах однозначно не установлены. Обсуждаются различные модели, такие как зарядовое упорядочение в  $\text{Co}$ -подсистеме [3], оптимизация ненасыщенных связей  $\text{Ba}$  координационного многогранника [10], спин-решеточная неустойчивость и даже возникновение ближнего антиферромагнитного порядка/корреляций в  $\text{Co}$ -подсистеме [2]. Хотя последний эффект не является фазовым переходом и не должен приводить к ярко выраженным аномалиям различных термодинамических свойств. Отметим также, что развитых теорий для описания переходов типа оптимизации ненасыщенных связей или зарядового упорядочения не имеется и поэтому не представляется возможным сделать какие-либо оценки взаимодействий, ответственных за переход.

На данном этапе полезно провести сравнение с аномалиями упругих свойств  $\text{RZ}$ -цирконов при структурных фазовых переходах ян-теллеровской природы, для которых имеются развитые и апробированные теоретические модели. Величина смягчения  $\Delta E(T)/E_0$  и максимум  $q^{-1}$  в  $\text{RZ}$ -цирконах такого же порядка, что и в  $\text{Lu}$ -кобальтите. Для поликристаллического образца  $\text{DyVO}_4$ , например, смягчение модуля при ян-теллеровском переходе  $B_{1g}$ -типа составляет  $\Delta E(T)/E_0 \approx 3 \cdot 10^{-2}$  [16]. Коэффициент внутреннего трения  $q^{-1}$  в  $\text{DyVO}_4$  обнаруживает два максимума поглощения: слабый — при  $T_s$  и более сильный, около  $1.7 \cdot 10^{-2}$ , при  $T_d = 7 \text{ K}$ .

На упругие свойства при структурных фазовых переходах сильное влияние могут оказывать структурные домены, возникающие ниже  $T_s$ . Под действием механических напряжений, обусловленных звуковой волной, происходит перестройка доменной структуры (например, длинные оси доменов выстраиваются вдоль растягивающего механического напряжения). Это эквивалентно дополнительной «мягкости» в решетке и, например, в  $\text{RZ}$ -цирконах приводит к дальнейшему смягчению модуля  $\Delta E(T)/E_0$  ниже  $T_s$  [16]. Для исследованных  $\text{RZ}$ -кобальтитов минимальное значение модуля Юнга достигается выше температуры перехода  $T_s$ , т. е. доменный вклад в модуль Юнга невелик. С релаксацией структурных доменов связан сильный максимум  $q^{-1}(T)$  в низкотемпературной фазе, наблюдаемый как в  $\text{RZ}$ -кобальтатах, так и  $\text{RZ}$ -цирконах.

Таким образом, особенности акустических свойств  $\text{RZ}$ -кобальтитов и  $\text{RZ}$ -цирконов при структурных фазовых переходах в основных чертах совпадают, хотя природа структурных переходов в этих семействах, по-видимому, различна. В  $\text{RZ}$ -цирконах структурный переход обусловлен

квазивырожденным основным состоянием РЗ-иона, занимающего в структуре позиции с высокой локальной симметрией. В РЗ-кобальтатах решающим фактором, по-видимому, является размер РЗ-иона, при уменьшении которого гексагональная структура остается устойчивой до более низких температур. Значительная величина смягчения модуля Юнга в Lu- и Yb-кобальтатах позволяет предположить, что соответствующая упругая константа (типа  $(c_{11} - c_{12})$ ) обращается в нуль при структурном переходе. Наоборот, в Tm-кобальтите, для которого смягчение на порядок меньше, эта константа не является «мягкой» модой фазового перехода.

Отметим также некоторые общие черты поведения упругих свойств РЗ-кобальтитов и слоистых перовскитов  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , обусловленные наличием дефектности по кислороду и беспорядка в  $3d$ -подсистеме. Для слоистых перовскитов это приводит к появлению многочисленных релаксационных максимумов поглощения звука в разных диапазонах температур, которые сильно зависят от микроструктуры, термоциклирования, предыстории измерений. Похожие релаксационные эффекты, по-видимому, имеют место и в РЗ-кобальтатах. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведены первые экспериментальные исследования упругих свойств РЗ-кобальтитов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , которые характеризуются набором необычных и интригующих физических явлений и характеристик, таких как переменная валентность в Со-подсистеме и обусловленные ею особенности транспортных свойств, фрустрация обменных взаимодействий в  $3d$ -подсистеме и ее необычное магнитное поведение, взаимосвязанные  $3d$ - и  $4f$ -подсистем и др. На соотношение между разновалентными ионами  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в исследуемых кобальтатах можно эффективно влиять с помощью кислородного индекса, а также соответствующими катионными замещениями. Это позволяет управлять магнитным поведением Со-подсистемы и ее воздействием на РЗ-подсистему, свойства которой практически не исследованы.

Нами обнаружено значительное смягчение модуля Юнга кобальтитов Lu и Yb и гораздо меньшее смягчение Tm-кобальтата, отражающее неустойчивость кристаллической структуры при понижении температуры и сопровождающееся обратным скачком в точке структурного фазового перехода первого рода. Смягчение модуля Юнга

и скачок при фазовом переходе уменьшаются на порядок, а температура перехода  $T_s$  и гистерезис  $\Delta T_s$  растут от Lu- к Tm-соединению. При этом структурные фазовые переходы в исследуемых кобальтатах сопровождается максимумом поглощения звука в точке фазового перехода и дополнительным максимумом в низкотемпературной фазе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00532-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, УФН **179**, 837 (2009).
2. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
3. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., J. Magn. Magn. Mat. **300**, 98 (2006).
4. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
5. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
6. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).
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. L. P. Kozeeva, M. Yu. Kamaneva, A. I. Smolentsev et al., J. Struct. Chem. **49**, 1071 (2008).
10. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 1136 (2006).
11. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., J. Magn. Magn. Mat. **322**, 1249 (2010).
12. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, J. Phys.: Confer. Ser. **145**, 012076 (2009).
13. H. Hao, C. Chen, L. Pan et al., Physica B **387**, 98 (2007).
14. G. A. Gehring and E. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **38**, 1 (1975).
15. В. И. Соколов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова и др., ЖЭТФ **99**, 945 (1991).
16. А. Е. Дворникова, З. А. Казей, В. И. Соколов, ЖЭТФ **96**, 1444 (1989).