

05,11

Аномалии теплового расширения и электросопротивления слоистых кобальтатов $YBaCo_2O_{5+x}$: роль цепочечного упорядочения кислорода

© К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: kam@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2016 г.)

Исследования слоистых кобальтатов $YBaCo_2O_{5+x}$, проведенные в интервале кислородных составов $0.23 \leq x \leq 0.52$, выявили ключевую роль кислородного упорядочения в появлении аномалий в температурных зависимостях структурных параметров и электронного транспорта. Показано, что ромбическое искажение решетки, вызванное цепочечным упорядочением кислорода, является необходимой „затравкой“ для фазового перехода при $T \approx 290\text{--}295\text{ К}$ от состояния изолятора к металлическому состоянию, при котором ромбическое искажение существенно усиливается. В пограничной области составов, где кислородное упорядочение имеет частичный или локальный характер, возникают дополнительные низкотемпературные (100–240 К) структурные и резистивные особенности, сопровождающиеся значительным гистерезисом. Наблюдаемые аномалии могут быть объяснены изменением спинового состояния ионов кобальта, крайне чувствительного к параметрам действующего на ионы кристаллического поля, а также связанной с таким „спиновым переходом“ делокализацией электронов.

1. Введение

Большой интерес к катион-упорядоченным кобальтатам $RBaCo_2O_{5+x}$, где R — редкоземельный элемент, в значительной степени обусловлен необычными физико-химическими свойствами этих соединений, делающими их перспективными для практического применения. В частности, высокая подвижность ионов кислорода в решетке $RBaCo_2O_{5+x}$ позволяет рассматривать его как материал для катодов оксидных топливных элементов или ион-селективных мембран [1,2]. Фазовые переходы с резким изменением физических свойств, такие как переход металл–изолятор (М–И) вблизи комнатной температуры [3–5], открывают возможность использования данных оксидов кобальта в качестве элементов управления в тепловых приборах. В свою очередь, обнаруженные большие значения термоэдс [6] представляют интерес для разработки материалов для термоэлектрических приложений. Большая часть необычных свойств соединений $RBaCo_2O_{5+x}$ обязана своим происхождением структурному упорядочению катионов R/Ba и ионов кислорода, а также различным видам зарядового, орбитального и магнитного упорядочения, механизмы которых требуют детального изучения.

Одним из основных источников информации о различных типах упорядочения в $RBaCo_2O_{5+x}$, а также механизмах фазовых переходов, являются прецизионные структурные данные [5,7–16]. В частности, в одном из первых исследований кислород-дефицитного соединения $YBaCo_2O_{5.0}$ [7] была обнаружена целая последовательность электронных переходов, проявляющихся в особенностях поведения кристаллической структуры: зарядовое упорядочение с образованием чередующихся цепочек

из ионов Co^{2+} и Co^{3+} , направленных вдоль оси b ; орбитальное упорядочение, сопряженное с зарядовым; а также изменение „спинового состояния“ ионов кобальта, т.е. перераспределение d -электронов ионов кобальта по орбиталам с изменением суммарного спина иона. Указания на связь перехода металл–изолятор, наблюдающегося вблизи комнатной температуры в образцах $TbBaCo_2O_{5+x}$ и $GdBaCo_2O_{5+x}$ с содержанием кислорода $x \approx 0.5$, с изменением спинового состояния ионов кобальта Co^{3+} также были получены при анализе структурных данных [8,9,12]. Однако, несмотря на длительную историю исследования соединений $RBaCo_2O_{5+x}$, структурных данных с высокой детализацией для образцов с различными редкоземельными элементами и при различных содержаниях кислорода в литературе все еще недостаточно. Например, даже для одного из наиболее изученных представителей семейства — соединения $YBaCo_2O_{5+x}$ структурные исследования дают противоречивую информацию о наличии и температуре переходов с изменением спинового состояния ионов кобальта, а также об их связи с переходом металл–изолятор вблизи кислородных составов $x \approx 0.5$ [5,11,13–15,17,18].

Целью данной работы явилось дилатометрическое исследование теплового расширения иттриевых кобальтатов $YBaCo_2O_{5+x}$ с различным содержанием кислорода и сопоставление выявленных особенностей с аномалиями электронного транспорта. Хотя дилатометрический метод, давая только интегральную характеристику размеров кристаллической ячейки, не позволяет отслеживать относительные смещения ионов, его высокая чувствительность оказывается незаменимой для выявления слабых аномалий структурного поведения, в том числе связанных с электронным, магнитным или орбитальным

упорядочением [12]. Кроме того, детальные данные о тепловом расширении соединений $RBaCo_2O_{5+x}$ с различным содержанием кислорода могут быть полезными при конструировании приборов и устройств на их основе.

2. Методика эксперимента

Керамические образцы $YBaCo_2O_{5+x}$ были получены твердофазным синтезом. Исходные реактивы предварительно подвергались отжигу при 800°C (Y_2O_3), 700°C (Co_3O_4) и 500°C ($BaCO_3$), после чего стехиометрическая смесь исходных компонентов в расчете на соединение $YBaCo_2O_{5+x}$ последовательно отжигалась при температурах 900 – 950 – 1000°C по 20 h с тщательным промежуточным перетирированием. После отжига при 1000°C порошок прессовали в таблетки и отжигали 35 h при 1045°C . Полноту прохождения реакции и однофазность образцов проверяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Содержание кислорода в образцах задавалось при помощи термообработки в атмосфере воздуха или кислорода ($P_{O_2} = 0.1$ – 1.5 МПа) с последующей закалкой по описанной ранее методике [1]. Относительное изменение содержания кислорода Δx в образцах контролировалось весовым методом с разрешением ~ 0.001 – 0.002 , а для фиксации шкалы составов и определения абсолютных значений x с точностью ~ 0.01 использовались два реперных состава $x = 0$ и $x = 0.50$ [1].

Для повышения точности определения параметров элементарной ячейки методом порошковой рентгеновской дифракции, при подготовке образцов $YBaCo_2O_{5+x}$ к измерениям к ним примешивался порошок германия, который использовался как внутренний стандарт.

Измерения теплового расширения в интервале температур от 100 до 350 К были выполнены при помощи емкостного метода [12,19]. Образцы для измерений приготавливались в виде цилиндров диаметром 10 mm и высотой примерно 12 mm, с торцами, тщательно отшлифованными для обеспечения их параллельности. Измерения проводились в динамическом режиме со скоростью изменения температуры < 0.1 К/min, что обеспечивало отсутствие значимых градиентов температуры по образцу и измерительной ячейке.

Электросопротивление измерялось стандартным четырехконтактным способом на выпиленных из таблеток прямоугольных брусочках. Низкоомные электрические контакты создавались вжиганием серебряной пасты.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Так же, как и во всех остальных представителях семейства $RBaCo_2O_{5+x}$, в соединении $YBaCo_2O_{5+x}$ при содержании кислорода вблизи $x = 0.5$ наблюдается упорядочение ионов кислорода в слое YO_x в чередующиеся

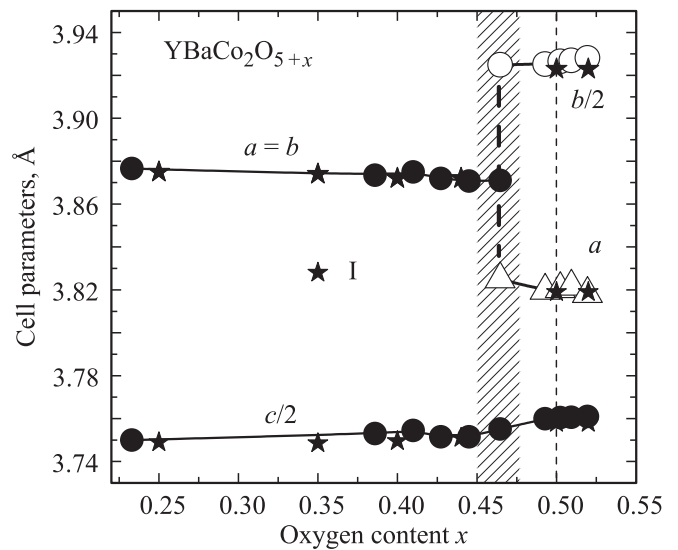


Рис. 1. Зависимость параметров решетки $YBaCo_2O_{5+x}$ от содержания кислорода при температуре $T = 300$ К. Штриховкой показана область перехода между тетрагональной ($a = b$) и ромбической ($b \neq a$) фазами. I — данные из работы [5] приведены для сравнения.

заполненные и пустые цепочки, направленные вдоль оси a [1,5,9]. Такое цепочечное упорядочение кислорода приводит к удвоению размера ячейки вдоль оси b и ромбическому искажению решетки — $b/2 \neq a$ (рис. 1). При уменьшении содержания кислорода и удалении от состава $x = 0.5$ упорядоченное состояние кислородной подсистемы быстро становится неустойчивым и в области составов $x < 0.45$ – 0.47 (показана штриховкой на рис. 1) происходит восстановление тетрагональной симметрии. Проведенные эксперименты показали, что точная граница тетрагональной и ромбической фаз на фазовой диаграмме определяется не только составом и температурой измерений, но и термической предысторией. Это может быть связано с сохранением локального цепочечного упорядочения ионов кислорода в переходной области составов и возможностью — при определенных термических условиях — диффузионного роста кислородупорядоченных доменов до размеров, когда они становятся уверенно различимы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии. Аналогичные процессы низкотемпературного упорядочения кислорода в цепочки наблюдались ранее в слоистых купратах $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ [20,21].

Изменения параметров решетки при переходе из тетрагональной в ромбическую фазу в $YBaCo_2O_{5.5}$ (рис. 1) составляют приблизительно -1.1% и $+1.4\%$ для параметров a и $b/2$ соответственно, что близко к ромбическому искажению в $HoBaCo_2O_{5+x}$ [10] и значительно превышает соответствующие значения в изоструктурных соединениях с редкоземельными ионами большего радиуса $GdBaCo_2O_{5+x}$ и $NdBaCo_2O_{5+x}$ [1,6]. Следует отметить, что область стабильности кислородупорядоченной

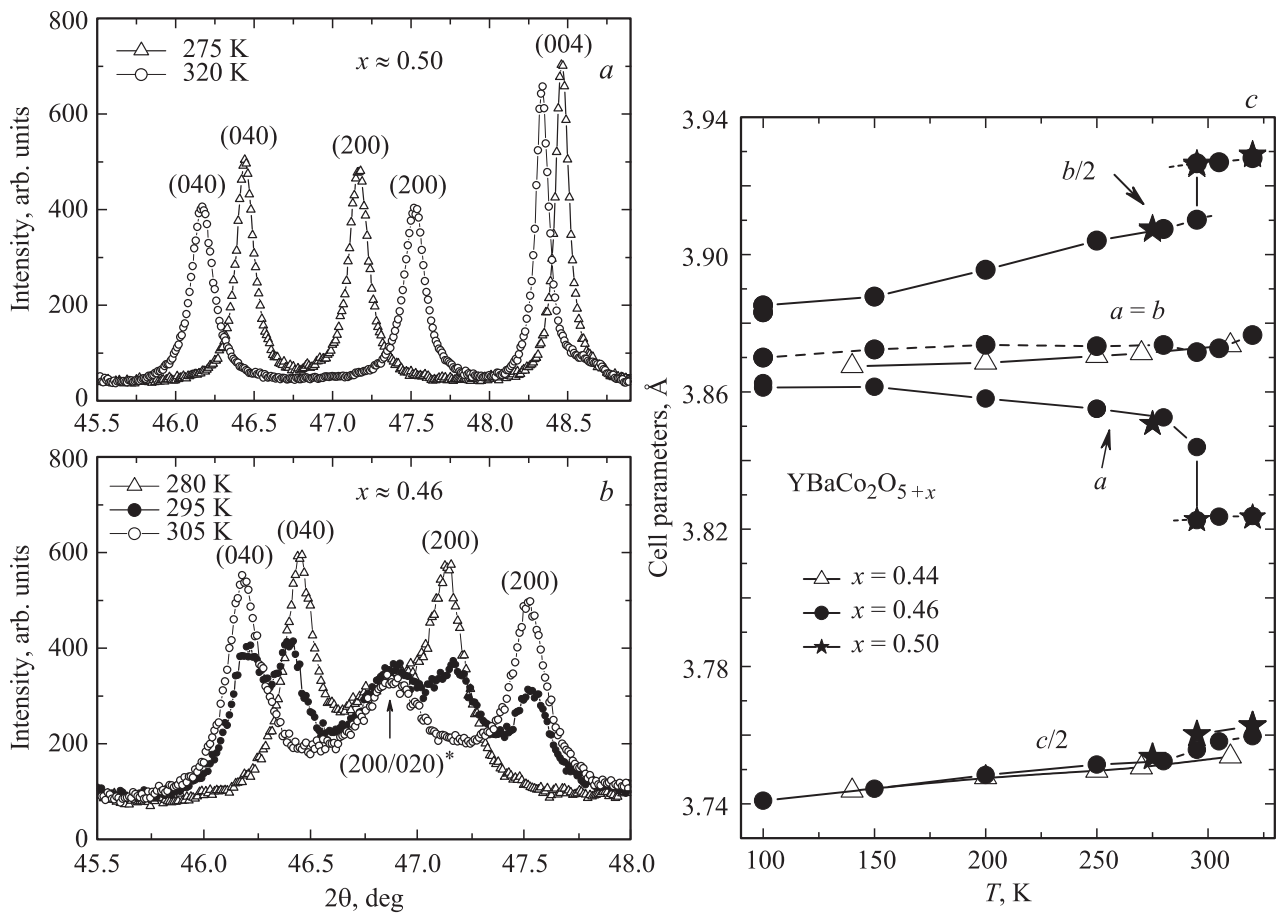


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ с $x \approx 0.50$ (a) и $x \approx 0.46$ (b), индексация пиков приведена для ромбической ячейки. Для образца с $x \approx 0.46$ в спектре наблюдается также отмеченный звездочкой рефлекс 200/020, соответствующий тетрагональной фазе. c — Температурная зависимость параметров решетки для образцов с $x \approx 0.44$, $x \approx 0.46$ и $x \approx 0.50$. В области фазового перехода $T = 280\text{--}295$ К в образцах с $x \approx 0.46$ и $x \approx 0.50$ наблюдается небольшой гистерезис и сосуществование двух (или трех) типов структуры.

ромбической фазы в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ оказывается весьма узкой, $0.45\text{--}0.47 < x$, в то время как в соединениях с большими редкоземельными ионами она значительно шире, составляя, в частности, $0.35 \leq x \leq 0.60$ для $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ [6]. Снижение стабильности ромбической фазы по мере уменьшения радиуса иона R^{3+} в ряду соединений $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (от Nd^{3+} к Y^{3+}) является, по-видимому, закономерным следствием увеличения величины ромбического искажения, и может быть объяснено возрастающей энергетической платой за большую деформацию кристаллической решетки при цепочечном упорядочении кислорода.

Упорядочение кислорода в чередующиеся заполненные и пустые цепочки является первопричиной понижения симметрии решетки, но оно оказывается не единственным фактором, определяющим величину ромбического искажения $K_r = 2(b/2 - a)/(b/2 + a)$. Действительно, величина K_r в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ может претерпевать существенные скачкообразные изменения при температурах ниже температуры упорядочения кислорода, то есть уже после того, как формирование кислородных

цепочек завершено (рис. 2). Образец с $x \approx 0.50$, например, имеет ромбическую структуру во всем исследованном интервале температур $T = 100\text{--}320$ К, однако при охлаждении ниже $T \approx 295$ К степень ромбического искажения K_r скачком уменьшается от $K_r \approx 2.7\%$ до $K_r \approx 1.7\%$, что хорошо видно по изменению величины расщепления дифракционных пиков 040/200 (рис. 2). Дифракционная картина для образца „пограничного“ состава $x \approx 0.46$ отличается от состава $x \approx 0.50$ в основном лишь наличием дополнительных рефлексов, соответствующих тетрагональной структуре, что указывает на наличие неупорядоченных тетрагональных областей помимо доменов с цепочно-упорядоченным кислородом. В остальном поведение образцов с $x \approx 0.46$ и $x \approx 0.50$ идентично: ромбическое искажение скачкообразно уменьшается при охлаждении ниже $T \sim 295$ К. В отличие от них, в тетрагональных образцах с $x \leq 0.44$ существенных структурных изменений в этой области температур не наблюдается.

Фазовый переход при $T \approx 295$ К в ромбических образцах имеет, очевидно, черты перехода первого рода:

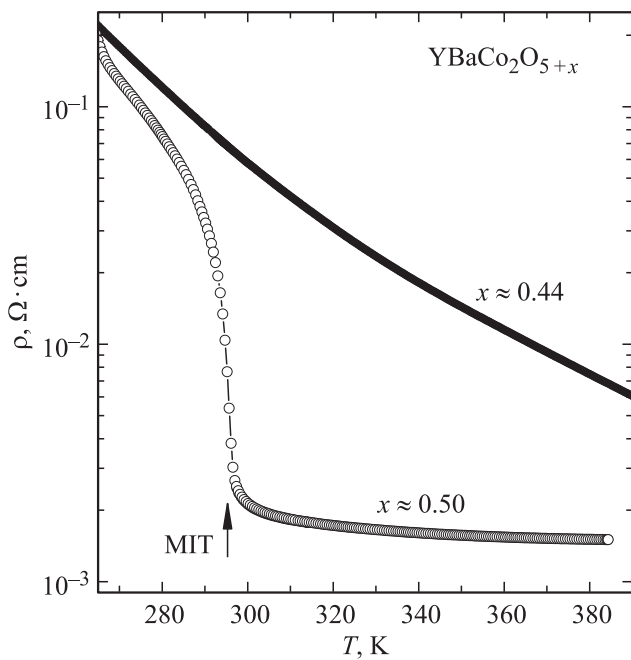


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления образцов $YBaCo_2O_{5+x}$ с различным содержанием кислорода. Стрелкой с надписью „MIT“ указан переход металл–изолятор.

скачкообразное изменение параметров кристаллической решетки и наличие гистерезиса в структурных изменениях при термоциклировании. На дифрактограмме, полученной для образца $x \approx 0.46$ при $T = 295$ К, в частности, хорошо видно сосуществование в образце областей с двумя различными значениями ромбических искажений (рис. 2).

Проведенные измерения электросопротивления показали, что описанный выше структурный переход при $T \approx 295$ К в ромбических образцах $YBaCo_2O_{5+x}$ соответствует переходу металл–изолятор (рис. 3), аналогичному наблюдающимся в соединениях $RBaCo_2O_{5+x}$ с другими редкоземельными элементами [1,3–6,8,9,12]. Электросопротивление в окрестности $T \approx 295$ К изменяется более чем на порядок (при термоциклировании наблюдается гистерезис), что сопровождается также сменой характера температурной зависимости. В то же время, электросопротивление тетрагональных образцов с $x \leq 0.44$ ведет себя в данной области температур без каких-либо особенностей.

Данные электросопротивления образцов $YBaCo_2O_{5.5}$ в широком интервале температур (рис. 4) хорошо согласуются с результатами [5], а также качественно повторяют поведение изоструктурных соединений с другими редкоземельными элементами [1,3,6,8,12]. При температурах ниже перехода металл–изолятор электросопротивление имеет еще две аномалии: дополнительное скачкообразное увеличение ρ с понижением температуры при $T \approx 261$ – 264 К, обычно связываемое с метамагнитным переходом ФМ–АФМ [1,5,12] и ги-

стерезис электросопротивления при $200 \text{ К} < T < 240 \text{ К}$. По мере отклонения содержания кислорода от $x = 0.50$, резистивные особенности, соответствующие переходу металл–изолятор и ФМ–АФМ, слегка смещаются в сторону низких температур и исчезают при переходе к тетрагональным составам ($x \leq 0.44$). Петля гистерезиса, наблюдавшаяся при 200 – 240 К на рис. 4, оказывается менее зависимой от макроскопической симметрии решетки образца. При уменьшении содержания кислорода она нерегулярным образом изменяет амплитуду и температурный интервал, но сохраняется и в тетрагональных образцах вплоть до составов $x \approx 0.30$ – 0.35 .

Для выявления особенностей теплового расширения были проведены dilatометрические измерения (рис. 5) на серии образцов, включающей тетрагональные ($x \approx 0.24$ и $x \approx 0.43$), ромбические ($x \approx 0.52$) и „пограничные“ ($x \approx 0.45$) составы.

Особенности в температурной зависимости теплового расширения наиболее ярко проявляются в образце с содержанием кислорода $x \approx 0.45$. Во-первых, при температуре $T \approx 293$ – 295 К, соответствующей температуре перехода металл–изолятор, имеется скачок относительного линейного удлинения $\Delta L/L = -3.4 \cdot 10^{-4}$, что соответствует относительному скачку объема $\Delta V/V = -1.0 \cdot 10^{-3}$. Второй скачок удлинения наблюдается при температуре $T \approx 263$ – 265 К. Эта аномалия примерно на порядок меньше первой, $\Delta L/L \approx -0.5 \cdot 10^{-4}$, однако, надежно воспроизводится в экспериментах. С понижением температуры обнаруживается еще одно ступенчатое изменение размеров образца со значительным гистерезисом. При нагреве экстремум коэффициента линейного расширения $\alpha(T) = (1/L)(dL/dT)$ наблюдается при температуре $T \approx 230$ К, а при охлаждении — при $T \approx 182$ К. Изменение относительного удлинения $\Delta L/L$ при этом составляет примерно $+(3.5$ – $4) \cdot 10^{-4}$.

В образце с $x \approx 0.52$ также наблюдаются две аномалии с отрицательными скачками удлинения при температурах $T \approx 287$ – 291 К и $T \approx 258$ – 259 К. Скачки удлинения $\Delta L/L$ имеют меньшие по абсолютной величине значения по сравнению с образцом с $x \approx 0.45$ и составляют примерно $-1.9 \cdot 10^{-4}$ и $-0.2 \cdot 10^{-4}$ соответственно для высокотемпературной и низкотемпературной аномалий. В низкотемпературной части диапазона измерений также наблюдается гистерезисное поведение удлинения при температурах от 100 до 220 К. Разность относительных удлинений $\Delta L/L$ при этом в образце существенно меньше по сравнению с образцом с $x \approx 0.45$ и составляет примерно $0.9 \cdot 10^{-4}$. Следует отметить, что набор аномалий теплового расширения в ромбических образцах, включая гистерезисное поведение при термоциклировании, очень хорошо согласуется с резистивными особенностями (рис. 4).

Как следует из структурных и резистивных данных, переходы металл–изолятор и ФМ–АФМ исчезают при переходе к тетрагональным составам, и соответственно исчезают и связанные с ними аномалии теплового

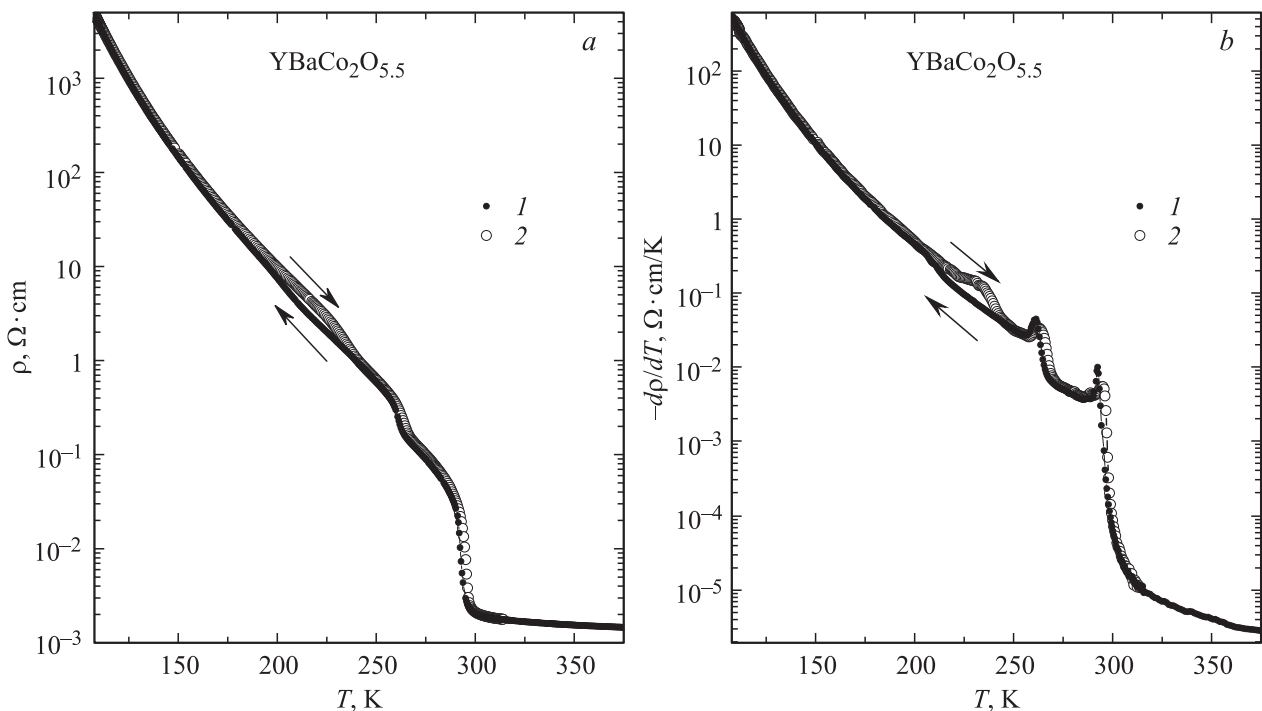


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления (а) и производной электросопротивления (б) образца с $x \approx 0.50$. Стрелками указаны направления изменения температуры; 1, 2 — данные, полученные при охлаждении и нагреве образца соответственно.

расширения в образцах $x \approx 0.43$ и $x \approx 0.24$. Однако особенность в виде гистерезиса относительного удлинения в образце с $x \approx 0.43$ сохраняется и величина гистерезиса составляет примерно $0.73 \cdot 10^{-4}$. Положение особенности зависит от тепловой предыстории: при нагреве скачок удлинения возникает при температуре $T \approx 187$ К, при охлаждении — $T \approx 165$ К. Ну и наконец, в образце с $x \approx 0.24$ относительное удлинение становится монотонной функцией во всем исследованном интервале температуры. Это согласуется с тем фактом, что сопротивление данного образца в исследованном температурном интервале также не имеет никаких особенностей.

Таким образом в тепловом расширении образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ в интервале температур 100–350 К наблюдается до трех особенностей, две из которых — в окрестности $T \sim 290$ К и $T \sim 260$ К — можно однозначно связать с переходами металл–изолятор и ферромагнетик–антиферромагнетик.

Вовлеченность кристаллической структуры в переход металл–изолятор в соединениях $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($x \approx 0.50$), проявляющаяся, в частности, в анизотропном изменении размеров элементарной ячейки, достаточно хорошо известна [8–10,12,13,16]. Наблюдающееся при этом переходе изменение объема элементарной ячейки рассматривалось как одно из свидетельств изменения спинового состояния ионов кобальта [8,9,12,16]. Действительно, перераспределение d -электронов кобальта по e_g - и t_{2g} -орбитали существенно изменяет его эффек-

тивный ионный радиус и должно неизбежно приводить к изменению объема элементарной ячейки. Однако интерпретация перехода металл–изолятор как следствия перераспределения электронов и изменения спинового состояния ионов кобальта столкнулась с неожиданной проблемой: если в соединениях $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ с редкоземельными ионами большего радиуса (Nd–Gd) объем элементарной ячейки увеличивался при переходе в металлическое состояние [9,12,16], как и ожидалось для перехода из низкоспинового состояния в промежуточное или высокоспиновое состояние, то для ионов меньшего радиуса (Ho, Y) наблюдался прямо противоположный эффект — уменьшение объема ячейки [10,13,15]. Приведенные в настоящей работе данные также однозначно свидетельствуют об уменьшении объема элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ при нагреве выше температуры перехода металл–изолятор (рис. 5).

Экспериментальное обнаружение противоположных знаков изменения объема ячейки в зависимости от размера редкоземельного иона R^{3+} стимулировало как поиск иных механизмов перехода металл–изолятор, не связанных с изменением спинового состояния ионов Co^{3+} , так и разработку индивидуальных описаний для соединений ряда $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$, вплоть до сценария с противоположным направлением изменения спинового состояний — от высоко- к низкоспиновому при переходе в металлическое состояние [22]. Насколько обоснованы такие подходы? Сравнение электрофизических и магнитных свойств соединений ряда $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ показывает,

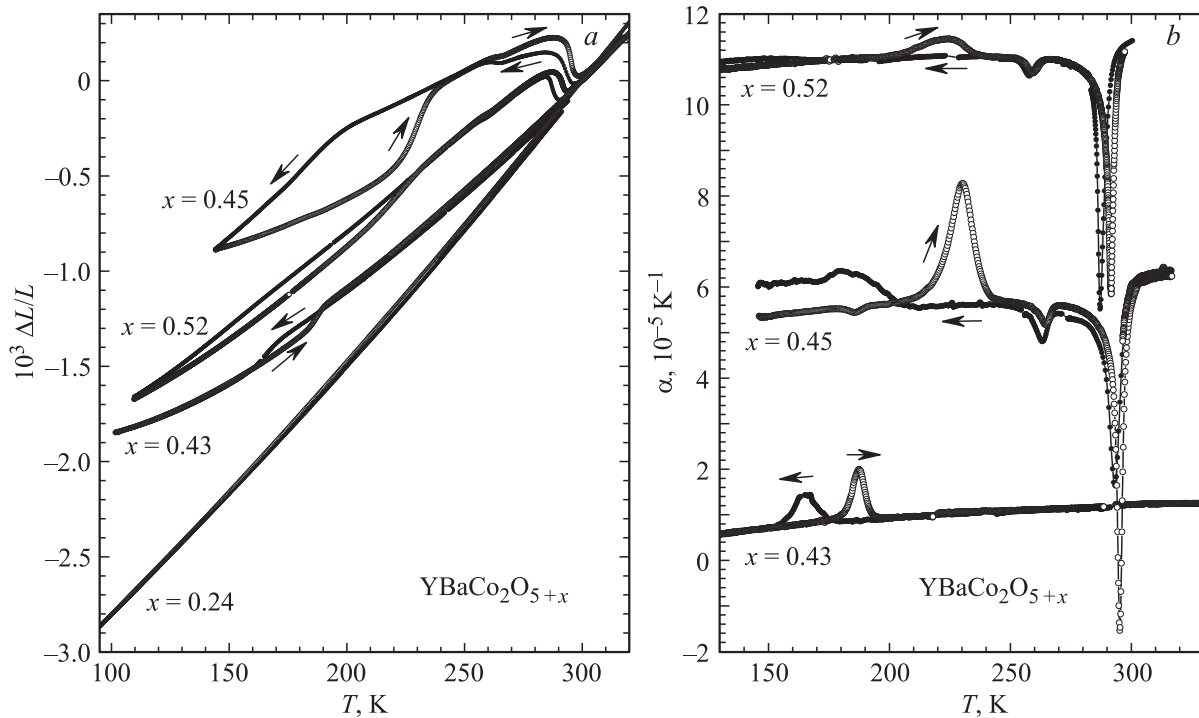


Рис. 5. Относительное удлинение (а) и коэффициент теплового расширения (б) образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ с различным содержанием кислорода ($x \approx 0.24; 0.43; 0.45; 0.52$) в зависимости от температуры. Стрелки показывают направление изменения температуры. Кривые коэффициента теплового расширения смещены для ясности на $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образцов с $x \approx 0.45$ и $x \approx 0.52$ соответственно.

что их отличия сводятся в основном к небольшой разнице в температурах переходов М–И и ФМ–АФМ. Весь остальной комплекс характеристик — абсолютные значения и температурные зависимости электросопротивления, магнетосопротивления, магнитной восприимчивости (после вычитания вклада от ионов R^{3+}) и термоэдс, а также их изменения при переходах М–И и ФМ–АФМ, слабо зависят от выбора иона R [1,3,5,6]. Следовательно, необходимо построение универсального описания для всего ряда $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$, поскольку сложно ожидать практически идентичные наборы физических свойств для случаев с различным распределением электронов по орбиталям, различными спиновыми и орбитальными порядками.

Предыдущее дилатометрическое исследование $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [12] показало, что если скачкообразное изменение спинового состояния ионов кобальта в этом соединении действительно происходит, то только при переходе металл–изолятор, поскольку иных значимых структурных особенностей с амплитудой $\Delta L/L > 10^{-5}$ в интервале 90–380 К не наблюдается. Как видно на рис. 5, в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ с $x \approx 0.5$ наиболее существенная аномалия в тепловом расширении также совпадает с температурой перехода М–И, но имеет противоположный знак. Объяснить непостоянный знак аномалии при переходе в металлическое состояние можно, предположив, что спиновый переход не является единственным фактором, ответственным за структурные изменения,

и мы имеем дело с разностным эффектом [9,10,12,16]. Такое „разностное“ описание было предложено уже в работе [9], обнаружившей, что и в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ кобальт-кислородные полиэдры при переходе М–И претерпевают разные изменения объема, в зависимости от того, имеют ли они форму октаэдров (для ионов кобальта, расположенных над/под кислородными цепочками) или пирамид (для ионов кобальта, расположенных над/под цепочками кислородных вакансий). Было показано, что кобальт-кислородные пирамиды сжимаются, а октаэдры — расширяются при переходе в металлическое состояние, что связывалось с эффектами от (i) собственно делокализации электронов, приводящей к общему сжатию решетки, и (ii) селективного изменения спинового состояния ионов кобальта в октаэдрическом окружении. Интегральное расширение решетки в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ при переходе М–И явилось просто результатом преобладания второго из вкладов. Поведение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в свою очередь, можно объяснить преобладанием эффектов делокализации электронов.

Сценарий двух конкурирующих факторов воздействия на структуру — спинового перехода и делокализации носителей тока — можно косвенно проверить, изменяя их соотношение путем, например, варьирования содержания кислорода x . Действительно, проведенные измерения показали, что при увеличении x в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ от 0.50 до 0.52 происходит быстрое увеличение проводимости σ на диэлектрической (низкотемпературной) сто-

роне перехода [$\sigma(100\text{ К})$ возрастает более, чем на 4 порядка], что должно снижать эффект от делокализации носителей тока непосредственно при переходе. С другой стороны, уменьшение x от 0.50 до 0.45 не влияет на величину изменения проводимости при М–И-переходе, но, очевидно, на 10% уменьшает число ионов кобальта Co^{3+} в октаэдрическом окружении, для которых предсказывается спиновый переход с увеличением размера иона [9,16]. Таким образом, при увеличении содержания кислорода выше $x = 0.50$ должен ослабляться эффект сжатия решетки, вызванный делокализацией носителей заряда, а при уменьшении x — должен ослабляться эффект расширения решетки, продуцируемый изменением спинового состояния ионов кобальта. Как видно на рис. 5, данные эксперимента хорошо согласуются с таким сценарием: отрицательный скачок объема при переходе М–И в образце с $x \approx 0.45$ ($\Delta V/V \approx -0.1\%$) оказывается почти вдвое больше, чем при $x \approx 0.52$ ($\Delta V/V \approx -0.057\%$). Следует отметить, что в рамках сценариев, рассматривающих лишь один механизм воздействия перехода М–И на структуру, можно было бы скорее ожидать обратной зависимости. Образец с $x \approx 0.45$, находящийся в области пограничных составов и демонстрирующий наличие как ромбических, так и тетрагональных доменов, по характеристикам теплового расширения должен был бы в таких сценариях располагаться между ромбическим образцом с $x \approx 0.52$ и тетрагональным образцом с $x \approx 0.43$, в котором переход М–И и соответствующая структурная аномалия отсутствуют вовсе. Эксперимент показывает, однако, что поведение образца с $x \approx 0.45$ явно не является промежуточным между составами $x \approx 0.52$ и $x \approx 0.43$ (рис. 5).

Вторая, более слабая, аномалия теплового расширения при $T \approx 260\text{ К}$ (рис. 5) наблюдается при температуре перехода антиферромагнетик–ферромагнетик и хорошо коррелирует со скачкообразным изменением сопротивления (рис. 4). Эти одновременные изменения объема элементарной ячейки и электросопротивления можно объяснить усилением локализации электронов в АФМ фазе, вызванным дополнительными ограничениями на движение электронов по решетке с антиферромагнитно упорядоченными магнитными моментами.

Дополнительной особенностью теплового расширения, отличающей $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ от исследованного ранее $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [12], является гистерезис в области температур 100–240 К (рис. 5), который наиболее отчетливо проявляется на образце „пограничного“ состава $x \approx 0.45$. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение объема в области низкотемпературного гистерезиса близко по величине к изменению объема при переходе металл–изолятор, но противоположно по знаку. Так в образце $x \approx 0.45$ аномальное расширение решетки при низких температурах в значительной степени компенсирует больший в сравнении с $x \approx 0.52$ отрицательный скачок объема при переходе М–И (рис. 5).

Природа низкотемпературного гистерезиса пока остается не до конца понятной, однако, если рассматривать изменения объема ячейки в контексте изменения спинового состояния ионов кобальта, то процессы в области 100–240 К можно связать с растянутым по температуре переходом части ионов Co^{3+} от низкоспинового состояния при низких температурах к промежуточному или высокоспиновому еще задолго до основного перехода М–И. Такому изменению спинового состояния могут быть подвержены ионы кобальта, имеющие октаэдрическое окружение, но попавшие в тетрагональные домены, где ионы кислорода не упорядочены, упорядочены в короткие фрагменты цепочек, или образуют иной тип сверхструктуры. В данном сценарии, часть ионов кобальта начинает изменять спиновое состояние начиная от низких температур $\sim 100\text{--}150\text{ К}$, что требует адаптации окружающей кристаллической структуры (приводит к гистерезисному поведению), но относительно слабо сказывается на электронном транспорте вплоть до основного перехода М–И при $T \approx 290\text{ К}$. Вполне естественно, что наибольшую величину данный эффект имеет в области „пограничных“ составов между полностью упорядоченной ромбической фазой, где спиновый переход происходит скоррелированно при $T \approx 290\text{ К}$, и разупорядоченной тетрагональной. Отчетливые следы эффекта сохраняются и в широком интервале составов, где образцы являются тетрагональными по данным РФА (см., например, данные для $x \approx 0.43$ на рис. 5), но близость к кислород-упорядоченной фазе позволяет ожидать сохранение фрагментов кислородных цепочек (или кислородного упорядочения в иную сверхструктуру). Именно специфика цепочечного упорядочения кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ — большая величина ромбического искажения и соответственно очень узкая область стабильности полностью упорядоченной фазы — могут быть причиной проявления в нем дополнительных низкотемпературных (100–240 К) структурных и резистивных особенностей при отсутствии таковых в соединениях $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ [1,6].

Следует также отметить, что в области температур $T < 250\text{--}260\text{ К}$, где $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ является антиферромагнетиком, переход части ионов Co^{3+} в высокоспиновое состояние должен проявляться в существенном увеличении магнитной восприимчивости, что действительно наблюдается экспериментально [5,11].

4. Заключение

Проведенные структурные (методами рентгеновской дифракции и дилатометрии) и электрон-транспортные исследования образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($0.23 \leq x \leq 0.52$) продемонстрировали высокую чувствительность их свойств как к интегральному содержанию кислорода, так и к характеру кислородного упорядочения. В частности, фазовый переход изолятор–металл при температуре $T \sim 290\text{ К}$ наблюдается исключительно в случае цепоч-

чечного упорядочения кислорода, задающего ромбическое искажение кристаллической решетки, и, более того, переход в металлическое состояние сопровождается дополнительным увеличением степени этого ромбического искажения. Эти наблюдения подтверждают зависимость перехода металл–изолятор от особенностей кристаллического поля, действующего на ионы кобальта, и свидетельствуют о происходящем при переходе перераспределении d -электронов кобальта по орбиталиям.

Дилатометрические данные показали, что в отличие от изоструктурного кобальтата $GdBaCo_2O_{5+x}$, в $YBaCo_2O_{5+x}$ при переходе от изолятора к металлическому состоянию наблюдается отрицательный скачок объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ порядка -0.1% . Величина скачка, однако, не является постоянной величиной и уменьшается почти вдвое при повышении содержания кислорода x от 0.45 до 0.52, что можно объяснить наличием двух разнонаправленных, зависящих от x , факторов воздействия на структуру: перераспределения d -электронов кобальта по орбиталиям (изменения спинового состояния ионов Co^{3+}) и делокализации электронов. Так, при увеличении содержания кислорода x выше 0.50 значительно уменьшается скачок электросопротивления при переходе металл–изолятор и соответственно должен уменьшаться эффект сжатия решетки от делокализации носителей тока. В свою очередь, при уменьшении x ниже 0.50 снижается степень цепочечного упорядочения кислорода, и изменению спинового состояния при переходе М–И должно быть подвержено меньшее число ионов кобальта.

Еще одной особенностью поведения $YBaCo_2O_{5+x}$, отличающей его от изоструктурных соединений с большими редкоземельными ионами $GdBaCo_2O_{5+x}$ и $NdBaCo_2O_{5+x}$, являются дополнительные низкотемпературные (100–240 К) структурные и резистивные аномалии. Эти аномалии наиболее сильно проявляются для составов с частично упорядоченной кислородной подсистемой, что указывает на их связь со спиновым переходом у ионов кобальта, имеющих специфическое кислородное окружение.

Список литературы

- [1] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **71**, 134 414 (2005).
- [2] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Appl. Phys. Lett. **86**, 091 910 (2005).
- [3] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
- [4] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
- [5] D. Akahoshi, Y. Ueda. J. Solid State Chem. **156**, 355 (2001).
- [6] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **73**, 121 101(R) (2006).
- [7] T. Vogt, P.M. Woodward, P. Karen, B.A. Hunter, P. Henning, A.R. Moodenbaugh. Phys. Rev. Lett. **84**, 2969 (2000).
- [8] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. Phys. Rev. B **61**, R13325 (2000).
- [9] C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. Phys. Rev. B **65**, 180 405(R) (2002).
- [10] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin. Phys. Rev. B **73**, 113 105 (2006).
- [11] D.D. Khalyavin, D.N. Argyriou, U. Amann, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. Phys. Rev. B **75**, 134 407 (2007).
- [12] К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров. ФТТ **52**, 1570 (2010).
- [13] J. Padilla-Pantoja, C. Frontera, O. Castaño, J.L. Garcia-Muñoz. Phys. Rev. B **81**, 132 405 (2010).
- [14] G. Aurelio, S. Bustingorry, R.D. Sanchez, G.J. Cuello. J. Phys: Condens. Matter. **23**, 315 403 (2011).
- [15] J. Padilla-Pantoja, C. Frontera, J. Herrero-Martin, J.L. Garcia-Muñoz, J. Appl. Phys. **111**, 07D710 (2012).
- [16] C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, A.E. Carrillo, M.A.G. Aranda, I. Margiolaki, A. Caneiro. Phys. Rev. B **74**, 054 406 (2006).
- [17] G. Aurelio, J. Curiale, R.D. Sanchez, G.J. Cuello. Phys. Rev. B **76**, 214 417 (2007).
- [18] D.D. Khalyavin, D.N. Argyriou, U. Amann, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. Phys. Rev. B **77**, 064 419 (2008).
- [19] К.Р. Жданов, Е.Б. Амитин, Р.К. Жданов. Вестн. НГУ. Сер.: физ., **3**, 64 (2008).
- [20] A.N. Lavrov, L.P. Kozeeva. Physica C **253**, 313 (1995).
- [21] B.W. Veal, A.P. Paulikas, H. You, H. Shi, Y. Fang, J.W. Downey. Phys. Rev. B **42**, 6305 (1990).
- [22] M. Lafkioti, E. Goering, S. Gold, G. Schütz, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov, P. Lemmens, V. Hinkov, J. Deisenhofer, A. Loidl. New J. Phys. **10** (2008) 123 030.