

Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$

© Н.О. Голосова, Д.П. Козленко, В.И. Воронин*, В.П. Глазков**, Б.Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Московская обл., Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

** Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: golosova@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2005 г.)

Методом нейтронной дифракции исследована атомная и магнитная структуры кобальтита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ при высоких давлениях до 4.2 ГПа в диапазоне температур 16–300 К. Получены барические зависимости структурных параметров. Влияние высокого давления приводит к уменьшению температуры Кюри с $dT_C/dP = -8.3(8)$ К/ГПа. Установлено, что уменьшение T_C связано с частичным переходом ионов Co^{3+} из промежуточного спинового ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) в низкоспиновое (t_{2g}^6 , $S = 0$) состояние под давлением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16879).

PACS: 61.12.Ld, 61.66.Fn, 75.50.Dd

1. Введение

Свойства кобальтита лантана LaCoO_3 имеют ряд уникальных отличий от других оксидов переходных металлов, что вызывает большой интерес к изучению этого соединения и других соединений на его основе на протяжении ряда лет [1–5]. В нормальных условиях LaCoO_3 является полупроводником и имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$). При низких температурах ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом (НС) состоянии (t_{2g}^6 , $S = 0$). Энергия расщепления основного состояния ионов кобальта в кристаллическом электрическом поле сравнима с энергией внутриатомного обменного взаимодействия, поэтому с ростом температуры возможно тепловое возбуждение электронов с t_{2g} - на e_g -энергетический уровень [2,6–8]. При $T \approx 100$ К ионы Co^{3+} претерпевают переход в промежуточное спиновое (ПС) состояние ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) [4], и система становится парамагнитной. Дальнейшее повышение температуры до $T = 500$ К приводит к возникновению высокоспинового (ВС) ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) парамагнитного состояния и переходу полупроводник–металл [4].

При замещении лантана стронцием в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Co}^{3+})_{1-x}(\text{Co}^{4+})_x]\text{O}_3$) при $x > 0.18$ наблюдается возникновение ферромагнитного (ФМ) металлического состояния [9–11], которое может быть объяснено на основе механизма двойного обмена делокализованных e_g электронов между ионами Co^{3+} , находящихся в ПС ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) состоянии, и Co^{4+} ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$) посредством ионов кислорода.

Недавно было обнаружено, что влияние высокого давления приводит к значительному изменению магнитных и транспортных свойств соединения $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ — уменьшению температуры Кюри

($dT_C/dP = -4.08$ К/ГПа), уменьшению магнитного момента ионов Co и сильному подавлению электропроводности [12]. Было сделано предположение, что такое поведение при высоких давлениях вызвано изменением спинового состояния части ионов Co^{3+} из магнитного ПС ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) состояния в немагнитное НС ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) [12]. Исследование магнитных свойств LaCoO_3 также показало, что приложение высокого давления приводит к заметному увеличению разницы между уровнями энергии НС и ПС состояний, и как следствие — к значительному уменьшению заселенности ПС состояния [13]. Данная разница определяется энергией расщепления основного состояния ионов кобальта в кристаллическом электрическом поле, которая зависит от геометрии октаэдров CoO_6 и длины валентной связи $\text{Co}-\text{O}$.

Для количественного объяснения наблюдаемых в кобальтитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ эффектов необходима информация об изменениях кристаллической и магнитной структуры данных соединений при высоких давлениях. Настоящая работа посвящена исследованию влияния внешнего высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ в области низких температур методом нейтронной дифракции и изучению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями и изменениями магнитных и транспортных свойств.

2. Описание эксперимента

Соединение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ получено методом стандартной твердофазной реакции, подробности описаны в [14]. Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, показал, однофазность рассматриваемого соединения.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [15] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенного института ядерных исследований, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [16] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.2 ГПа и температур 16–300 К. Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния $2\theta = 90$ и 45.5° . Для данных углов рассеяния разрешение дифрактометра при $d_{hkl} \approx 2.2 \text{ \AA}$ составляло $\Delta d/d = 0.016$ и 0.030 соответственно. Характерное время измерения одного спектра — 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5 \text{ mm}^3$. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 10%. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовался специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRIA [17] (кристаллическая структура) и FullProf [18] (кристаллическая и магнитная структуры).

3. Полученные результаты

Фрагменты дифракционных спектров для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, измеренных при внешних давлениях 0 и 4.2 ГПа и температурах 290 и 16 К, показаны на рис. 1. Во всем исследуемом интервале давлений до 4.2 ГПа кристаллическая структура этого соединения сохраняет исходную ромбоэдрическую симметрию.

Расчитанные на основе дифракционных данных структурные параметры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ при различных давлениях и комнатной температуре представлены в

Структурные параметры соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ при различных давлениях и температуре 290 К

P , ГПа	0	2.2	3.2	4.2
a , \AA	5.4324(3)	5.409(1)	5.406(2)	5.384(1)
c , \AA	13.179(1)	13.123(4)	13.060(7)	13.045(6)
O (x)	0.4625(8)	0.463(1)	0.464(2)	0.466(2)
Co–O, \AA	1.925(1)	1.917(2)	1.913(2)	1.906(2)
Co–O–Co, $^\circ$	167.9(1)	168.0(2)	168.2(2)	168.9(2)
μ , μ_B ($T = 16 \text{ K}$)	1.4(1)	1.4(1)	1.2(1)	1.2(1)
R_p , %	3.00	5.34	5.47	5.88
R_{wp} , %	2.39	3.98	4.35	3.29

Примечание. Атомы La/Sr находятся в позициях $6(a)$ (0, 0, 0.25), атомы Co — $6(b)$ (0,0,0) и атомы O — $18(e)$ (x , 0, 0.25) в гексагональной установке пространственной группы $R\bar{3}c$. Также приведены значения валентных связей Co–O, валентных углов Co–O–Co и средних магнитных моментов ионов $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (при $T = 16 \text{ K}$).

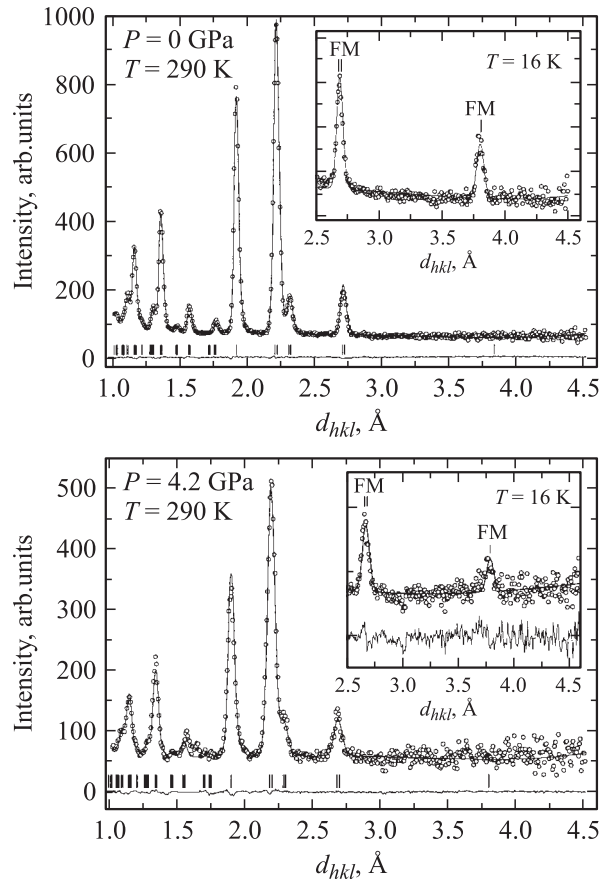


Рис. 1. Фрагменты дифракционных спектров для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, измеренные при температурах 290 и 16 К при давлении 0 ГПа (вверху) и 4.2 ГПа (внизу) и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки (угол рассеяния $2\theta = 90^\circ$), вычисленный профиль и разностная кривая для $T = 290 \text{ K}$, отнормированная на среднее квадратичное отклонение в точке.

таблице. Их величины при нормальных условиях находятся в хорошем согласии с предыдущими исследованиями [10,14]. Уточнение содержания кислорода показало, что оно несколько отличается от стехиометрического значения и составляет 2.95(2).

С увеличением давления наблюдается почти линейное уменьшение параметров a , c и объема V элементарной ячейки (рис. 2). Коэффициенты линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ ($a_i = a, c$) составляют $k_a = 0.0020 \text{ GPa}^{-1}$ и $k_c = 0.0026 \text{ GPa}^{-1}$ соответственно. Их значения близки к величинам, полученным для LaCoO_3 , $k_a = 0.00194 \text{ GPa}^{-1}$ и $k_c = 0.00214 \text{ GPa}^{-1}$ [19]. Для определения величины модуля всестороннего сжатия экспериментальная зависимость $V(P)$ интерполировалась уравнением Берча [20]

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(x^{-\frac{7}{3}} - x^{-\frac{5}{3}} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left(x^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где $x = V/V_0$ — относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 — объем ячейки при

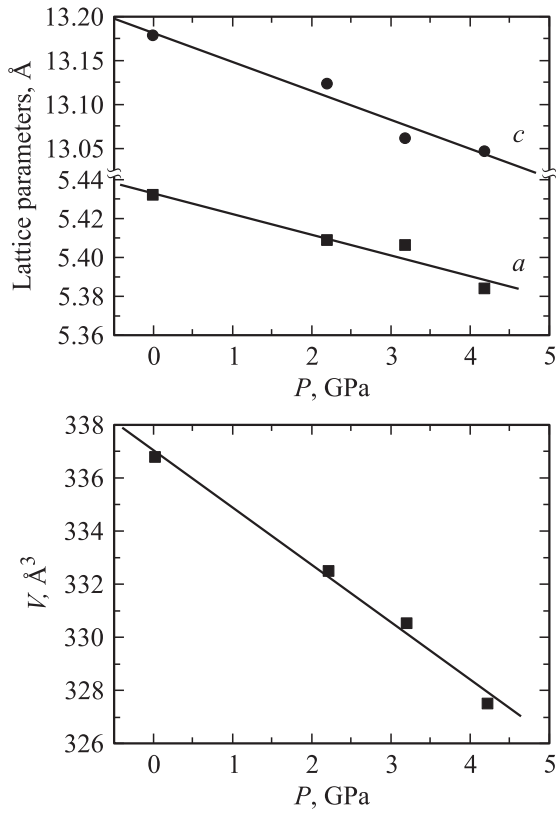


Рис. 2. Зависимости параметров решетки a , c и объема элементарной ячейки V в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ от давления при температуре $T = 290$ К. Сплошные линии — интерполяция экспериментальных данных линейными функциями (вверху) и уравнением Берча (внизу).

$P = 0$ ГПа, $B_0 = -V(dP/dV)_T$ — модуль всестороннего сжатия и $B' = (dB_0/dP)_T$ — его производная по давлению. Вычисленные величины $B_0 = 146(8)$ ГПа и $B' = 4(1)$ сравнимы со значениями, рассчитанными для LaCoO_3 ($B_0 = 150(2)$ ГПа, $B' = 4$) [19] и $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ ($B_0 = 158(8)$ ГПа, $B' = 5(1)$) [12].

В кристаллической решетке $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ с ромбоэдрически искаженной структурой перовскита ионы кобальта располагаются в центре октаэдра, образованного шестью атомами кислорода. В данной структуре все длины валентных связей $\text{Co}-\text{O}$ в кислородных октаэдрах имеют одинаковое значение, так же как и значения всех валентных углов $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$. С повышением давления происходит уменьшение длины связи $\text{Co}-\text{O}$ и увеличение валентного угла $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ (рис. 3). В $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ значение коэффициента линейной сжимаемости длины связи составляет $k_{\text{Co}-\text{O}} = 0.0023 \text{ ГПа}^{-1}$, что сравнимо со значением для манганита аналогичного состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [21] и почти в 2 раза меньше величины 0.0048 ГПа^{-1} , полученной для LaCoO_3 по данным порошковой рентгеновской дифракции [19]. Такое различие может быть связано с низкой точностью определения координат легких атомов кислорода в структуре методом рентгеновской дифракции.

С понижением температуры в дифракционных спектрах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ наблюдалось увеличение интегральных интенсивностей пиков (0 1 2) (ядерный вклад в этот пик близок к нулю) и (1 1 0)/(1 0 4), что свидетельствовало о возникновении ферромагнитного упорядочения ионов Co . Значения средних магнитных моментов ионов $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, полученные в результате анализа дифракционных данных при различных давлениях и $T = 16$ К, представлены в таблице. Величина $\mu = 1.4(1) \mu_B$, рассчитанная при $P = 0$, несколько меньше значения $1.7 \mu_B$, полученного в предыдущем исследовании [10]. Данная разница может быть обусловлена различными способа-

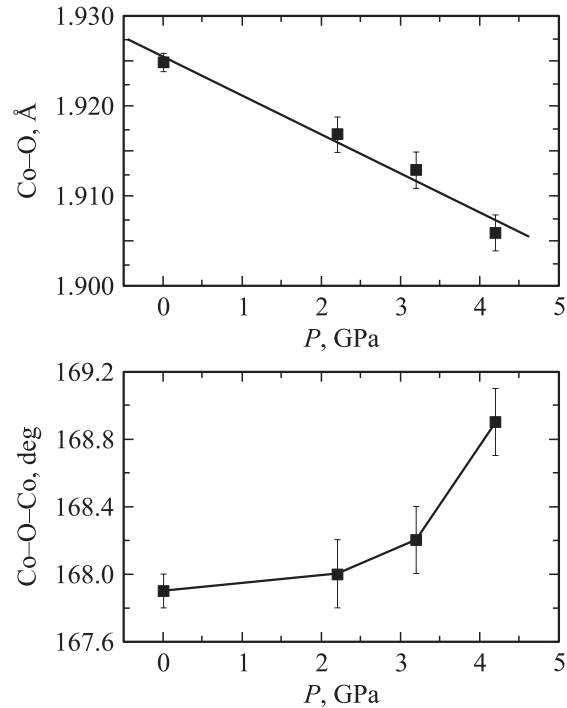


Рис. 3. Зависимости длины связи $\text{Co}-\text{O}$ (вверху) и валентного угла $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ (внизу) в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ от давления при температуре $T = 290$ К.

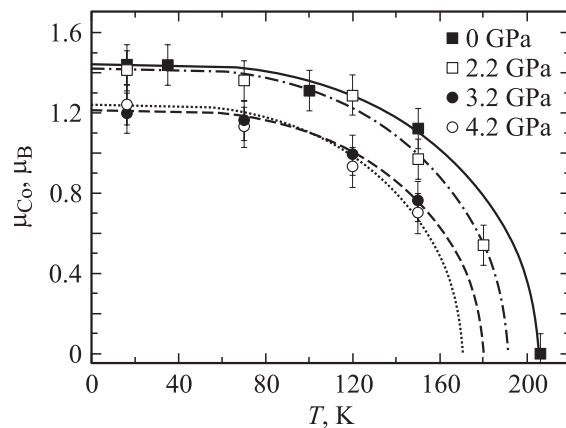


Рис. 4. Температурные зависимости магнитных моментов ионов кобальта в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ при различных давлениях, интерполированные функцией (2).

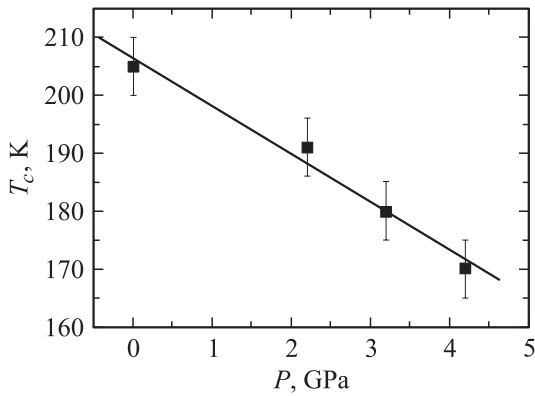


Рис. 5. Зависимость температуры Кюри T_C для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ от давления и ее линейная интерполяция (сплошная линия).

ми приготовления образцов в настоящей работе и [10], а также наличием небольшой кислородной нестехиометрии в исследуемом образце.

Температурные зависимости магнитных моментов ионов кобальта при разных давлениях представлены на рис. 4. Чтобы оценить температуру Кюри T_C перехода в ферромагнитное состояние в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, они интерполированы функцией Бриллюэна, описывающей температурную зависимость магнитного момента ферромагнетика в приближении молекулярного поля [22]

$$\frac{\mu}{\mu_B} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \frac{\mu}{\mu_0} \frac{T_C}{T} \right), \quad (2)$$

где B_S — функция Бриллюэна, S — спин системы ($S = 1$) и μ_0 — величина магнитного момента при $T = 0$ К. Рассчитанная зависимость $T_C(P)$ показана на рис. 5. T_C линейно уменьшается с 205 К ($P = 0$) до 170 К ($P = 4.2$ ГПа) с $dT_C/dP = -8.3(8)$ К/ГПа. Данная величина превышает значение $dT_C/dP = -4.1$ К/ГПа, полученное для $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ в [12].

4. Обсуждение результатов

Как правило, в оксидах переходных металлов $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{MO}_3$ (R — редкоземельный элемент, R' — щелочноземельный элемент), в частности, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ и др., наблюдается увеличение температуры Кюри и температуры перехода диэлектрик-металл T_M под давлением, вызванное уширением зоны носителей заряда $W \sim \cos^2 \theta_{\text{M-O-M}}/l_{\text{M-O}}^{3.5}$ вследствие увеличения валентного угла M-O-M и уменьшения длины валентной связи M-O [12,21,23]. В $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ приложение внешнего высокого давления до 4.2 ГПа также вызывает увеличение W на 4.3%, однако при этом наблюдается уменьшение T_C . Такое поведение может быть объяснено переходом части ионов Co^{3+} из промежуточного спинового состояния $t_{2g}^5 e_g^1$ в низкоспиновое состояние $t_{2g}^6 e_g^0$ под воздействием высокого давления за счет увеличения расщепления Δ между

t_{2g} - и e_g -энергетическими уровнями в кристаллическом электрическом поле [12,13]. В результате происходит эффективное уменьшение концентрации носителей заряда в системе, приводящее к уменьшению температур $T_M \approx T_C$.

Поскольку магнитный момент оксидов переходных металлов определяется в основном спиновым вкладом, изменение концентрации Co^{3+} в НС состоянии может быть оценено на основе изменения средней величины μ ионов Co под давлением

$$\mu \approx ((1-x-y) \cdot S_{\text{Co}^{3+}(\text{IS})} + y \cdot S_{\text{Co}^{3+}(\text{LS})} + x \cdot S_{\text{Co}^{4+}(\text{LS})}) \cdot g\mu_B, \quad (3)$$

где $x = 0.3$ — концентрация ионов Co^{4+} , y — концентрация ионов Co^{3+} , находящихся в НС состоянии, $S_{\text{Co}^{3+}(\text{IS})} = 1$ и $S_{\text{Co}^{3+}(\text{LS})} = 0$ — величины спинов ионов Co^{3+} , находящихся в ПС и НС состояниях соответственно, $S_{\text{Co}^{4+}(\text{LS})} = 1/2$ — величина спина ионов Co^{4+} , находящихся в НС состоянии, $g = 2$ — гиромагнитное отношение. Таким образом, $(\Delta\mu)_P = -2(\Delta y)_P$, и рассчитанное увеличение концентрации ионов Co^{3+} в НС состоянии составляет $\Delta y \approx 10\%$ при приложении внешнего давления до 4.2 ГПа. Поскольку ионы Co^{3+} в НС состоянии не имеют электронов на e_g уровне и практически не участвуют в процессе проводимости, эффективная концентрация носителей заряда при увеличении давления до 4.2 ГПа в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ уменьшается на 10%. Для сравнения при нормальном давлении в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [11] эквивалентное уменьшение концентрации носителей заряда x на 10% в области значения $x = 0.3$ вызывает уменьшение T_C на величину около 13.5%. Данная величина близка к величине относительного уменьшения T_C на 17.1% за счет приложения внешнего высокого давления до 4.2 ГПа.

Разное поведение T_C под давлением в изоструктурных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и ферритах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ по сравнению с кобальтитами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.3$) связано с качественно различными факторами. В соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ увеличение T_C под давлением в основном обусловлено уширением зоны носителей заряда. В $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ главным фактором, приводящим к уменьшению T_C под давлением (на 17.1% при $P = 4.2$ ГПа), является частичный переход ионов Co^{3+} из ПС в НС состояние, а влияние уширения зоны носителей заряда существенно меньше, оценка возможного увеличения T_C за счет этого фактора составляет всего около 4.3% при $P = 4.2$ ГПа.

5. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что воздействие внешнего высокого давления приводит к подавлению ферромагнитного состояния в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, что проявляется в уменьшении температуры Кюри и величины среднего магнитного момента ионов Co . Данный эффект может быть объяснен уменьшением заселенности

промежуточного спинового состояния $t_{2g}^5 e_g^1$ и соответствующим увеличением заселенности низкоспинового состояния $t_{2g}^6 e_g^0$ ионов Co^{3+} под давлением за счет увеличения расщепления Δ между t_{2g} - и e_g -энергетическими уровнями в кристаллическом электрическом поле.

Проведенные на основе полученных экспериментальных данных расчеты показали, что при воздействии высокого давления до 4.2 ГПа происходит увеличение концентрации ионов Co^{3+} в низкоспиновом состоянии на 10%. Соответствующее уменьшение концентрации носителей заряда за счет этого эффекта позволяет объяснить наблюдаемое уменьшение температуры Кюри.

Авторы благодарны С.Е. Кичанову за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] W.C. Koehler, E.O. Wollan. *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
- [2] J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [3] R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600 (1964).
- [4] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).
- [5] P.G. Radaelli, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
- [6] J.B. Goodenough. *Progress in Solid State Chemistry* **5**, 145 (1971).
- [7] R.H. Potze, G.A. Sawatzky, M. Abbate. *Phys. Rev. B* **51**, 11501 (1995).
- [8] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [9] M.A. Señaris-Rodríguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- [10] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señaris-Rodríguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- [11] J. Wu, C. Leighton. *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
- [12] R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii, H. Micklotz, T. Lorenz, M.M. Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. B* **69**, 140403 (2004).
- [13] K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 967 (1997).
- [14] A.N. Petrov, V.I. Voronin, T. Norby, P. Kofstad. *J. Solid. State Chem.* **143**, 52 (1999).
- [15] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov. *Physica B* **265**, 258 (1999).
- [16] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. *Физика и техника высоких давлений* **1**, 56 (1991).
- [17] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [18] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [19] T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt, P. Woodward. *Phys. Rev. B* **67**, 140401 (2003).
- [20] F.G. Birch. *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).
- [21] D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6755 (2004).
- [22] A.B. Beznosov, V.A. Desnenko, E.L. Fertman, C. Ritter, D.D. Khalyavin. *Phys. Rev. B* **68**, 054109 (2003).