Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 2, с. 114 – 118

Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру кобальтита $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$

Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 9 июня 2010 г.

Методом нейтронной дифракции исследованы атомная и магнитная структуры кобальтита $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ при высоких давлениях до 4 ГПа в диапазоне температур 10–300 К. Получены барические зависимости структурных параметров. Под давлением наблюдается увеличение температуры Кюри с положительным барическим коэффициентом $dT_C/dP = 1$ К/ГПа, что свидетельствует об устойчивости основного ферромагнитного (ФМ) состояния. Барическое поведение основного ФМ состояния в $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ резко контрастирует с соединениями $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ с меньшим содержанием кальция ($x < 0.3$), где под давлением наблюдается подавление основного ФМ состояния и отрицательный барический коэффициент температуры Кюри с большой абсолютной величиной $dT_C/dP \sim -10$ К/ГПа. Причины этого явления анализируются в рамках модели двойного обмена с учетом изменений электронной конфигурации ионов Co^{3+}.

1. Введение. Сложные оксиды кобальта $R_{1-x}A_xCoO_3$ (R – редкоземельный, A – щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие физических явлений – переходы между различными спиновыми состояниями, переход диэлектрик – металл, гигантское магнетосопротивление, различные типы магнитного, орбитального и зарядового упорядочений, структурные фазовые переходы, изучение и объяснение которых является одним из наиболее приоритетных направлений современной физики конденсированных сред [1 – 4]. Благодаря особым свойствам, в настоящее время рассматривается возможность их широкого технологического применения в качестве материалов для альтернативных источников энергии, электродов в топливных элементах, катализаторов [5]. Сложные оксиды кобальта проявляют тесную взаимосвязь между спиновыми, зарядовыми и решеточными степенями свободы, поэтому вариация межатомных расстояний и углов различными методами (например, "внутреннее" давление за счет химического замещения или внешнее высокое давление) часто приводит к существенному изменению магнитных и транспортных свойств [6 – 9].

Уникальные особенности сложных оксидов кобальта, содержащих ионы Co^{3+}, по сравнению с оксидами других переходных металлов связаны с их необычной электронной конфигурацией, для которой энергия расщепления основного состояния в кристаллическом электрическом поле Δ_c сравнима с энергией внутриатомного обменного взаимодействия J_H, поэтому с ростом температуры возможно тепловое возбуждение электронов с t_{2g} на e_g-энергетический уровень. С повышением температуры в соединениях $RCoO_3$ со структурой типа перовскита происходит переход из немагнитного в парамагнитное состояние, связанное с изменением электронной конфигурации ионов Co^{3+} с низкоспиновой (НС, $t_{2g}^6e_g^0$, $S = 0$) на промежуточно-спиновую (ПС, $t_{2g}^5e_g^1$, $S = 1$) при $T_S \sim$ 100 К ($LaCoO_3$) – 800 К ($YCoO_3$), а также переход диэлектрик – металл при $T_{IM} \sim 500$ К ($LaCoO_3$) – 800 К ($YCoO_3$) [7, 9 – 11]. Предполагается, что в $LaCoO_3$ при T_{IM} происходит еще одно изменение спинового состояния, с промежуточно-спинового ПС на высокоспиновое (ВС, $t_{2g}^4e_g^2$, $S = 2$), поскольку в окрестности T_{IM} наблюдается дополнительная аномалия магнитной восприимчивости [9, 11]. При замещении редкоземельного элемента щелочноземельным элементом в соединениях $R_{1-x}A_xCoO_3$ (при $x > 0.18$) наблюдается возникновение ферромагнитного (ФМ) металлического состояния [1 – 3, 12 – 17], которое может быть объяснено на основе механизма двойного обмена делокализованных e_g-электронов между ионами Co^{3+}, находящихся в ПС ($t_{2g}^5e_g^1$, $S = 1$) состоянии, и Co^{4+} в НС ($t_{2g}^5e_g^0$, $S = 1/2$) состоянии посредством ионов кислорода.

Недавно было обнаружено, что влияние высокого давления приводит к значительному изменению магнитных и транспортных свойств легированных кобальтитов. В соединениях $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ и $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x = 0.18$–0.3) воздействие высокого давления приводит к уменьшению температуры Кюри, магнитного момента ионов Co и сильному подавлению электропроводности [6, 8, 18]. В соединениях $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ происходит индуцированный давлением переход из металлического в диэлектрическое состояние [19]. Было предположено, что такое поведение связано с изменением электронной конфигурации ионов Co^{3+} из магнитного ПС в немагнитное НС состояние [11–13, 18, 19] при сжатии. В недопированном $LaCoO_3$ также было обнаружено смещение области существования парамагнитного состояния в диапазон более высоких температур с ростом давления [9]. По сравнению с системами $R_{1-x}A_xCoO_3$ с высоким содержанием ионов Co^{3+} ($x \sim 0.18$–0.3), влияние высокого давления на кристаллическую, магнитную структуру и физические свойства соединений с сопоставимой концентрацией ионов Co^{3+} и Co^{4+} ($x \sim 0.5$) остается мало изученным. В работах [3, 20] исследовалась барическая зависимость электросопротивления и магнитной восприимчивости $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ в диапазоне давлений до 1.2 ГПа и было установлено, что барические коэффициенты электросопротивления и температуры Кюри dR/dP (dT_C/dP) меняют знак с отрицательного на положительный с увеличением концентрации кальция при $x \sim 0.3$. В то же время в соединениях $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ наблюдался резкий рост электросопротивления под давлением с отрицательным барическим коэффициентом температуры перехода металл – диэлектрик (dT_{IM}/dP) вплоть до концентраций $x = 0.4$ [19]. Большинство проведенных ранее исследований сложных оксидов кобальта $R_{1-x}A_xCoO_3$ с концентрациями $x > 0.3$ было направлено на изучение макроскопических физических свойств в сравнительно небольшом диапазоне давлений до 1 ГПа. При этом детального изучения кристаллической и магнитной структур, необходимого для понимания природы наблюдаемых явлений при высоких давлениях, не проводилось. Настоящая работа посвящена изучению влияния внешнего высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ методом нейтронной дифракции. Выбор системы $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ обусловлен тем, что она характеризуется промежуточным значением среднего радиуса (R,A)-катиона по сравнению с соединениями $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ и $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$, и ее барическое поведение в области концентраций $x > 0.3$ практически не изучено.

2. Описание эксперимента. Соединение $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ было получено методом стандартной твердофазной реакции. Гомогенизированная смесь исходных реактивов Pr_6O_{11}, $CaCO_3$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, приготовленная в необходимой стехиометрической пропорции, дважды прокаливалась при температурах 700 и 800 °C. Затем смесь прессовалась в таблетки и окончательно отжигалась при температуре 1100 °C в течение 100 ч в кислородной атмосфере.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [21] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [22] в диапазоне внешних высоких давлений до 4 ГПа и температур 10–300 K. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния $2\theta = 90°$ с разрешением $\Delta d/d = 0.016$. Характерное время измерения одного спектра – 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5$ мм^3. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. 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 [23] (кристаллическая структура) и FullProf [24] (магнитная структура).

3. Полученные результаты и обсуждение. Дифракционные спектры, измеренные для соединения $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ в интервалах давлений 0–4 ГПа и температур 10–290 K, соответствуют орторомбически искаженной структуре типа перовскита, описываемой пространственной группой *Pnma*. Рассчитанные на основе дифракционных данных (рис.1) структурные параметры при различных давлениях и комнатной температуре представлены в таблице. Их значения при нормальных условиях согласуются с результатами предыдущих исследований [16, 17].

Сжимаемость кристаллической решетки $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ имеет анизотропный характер, коэффициент линейной сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ параметра элементарой ячейки b, $k_b = 0.0031(2)$ ГПа$^{-1}$, несколько больше по сравнению с величинами для параметров a и c, $k_a = 0.0020(2)$ ГПа$^{-1}$ и $k_c = 0.0019(2)$ ГПа$^{-1}$ (рис.2). В орторомбической структуре симметрии *Pnma* ионы кобальта располагаются в центре октаэдров, образованных шестью атомами кислорода. В кислородных октаэдрах существует три неэквивалентные длины связи Co–O: одна связь Co–O1, направленная вдоль оси b, и две связи Co–O2$_a$, Co–O2$_b$, расположенные в плоскости ac. С повышением давления происходит почти линейное уменьшение длин связей Co–O (рис.3), соответствующие коэффициенты линейной сжимаемости при $T = 290$ K составляют $k_{\mathrm{Co-O1}} = 0.0023(3)$ ГПа$^{-1}$, $k_{\mathrm{Co-O2}a} =$

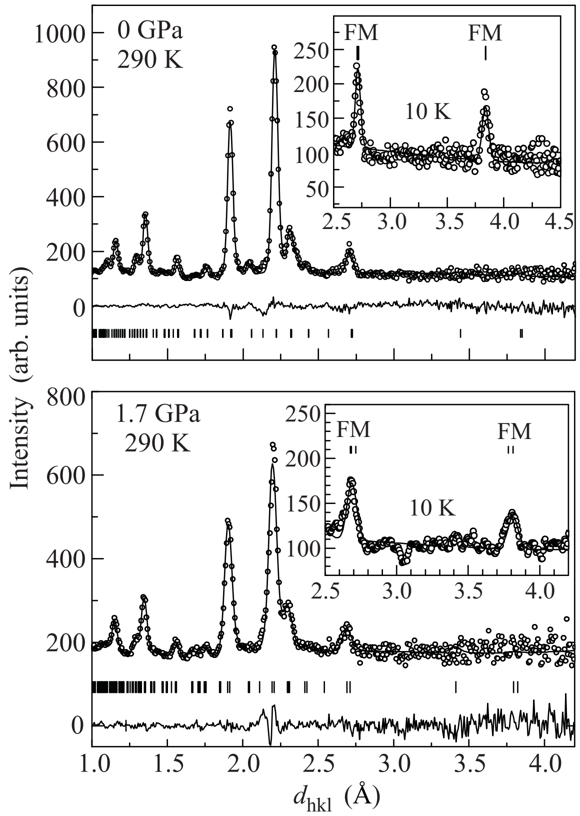

Рис.1. Фрагменты нейтронных дифракционных спектров $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, измеренные при температурах 290 и 10 К (вставка) при давлении 0 ГПа (вверху) и 1.7 ГПа (внизу) и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая. Вертикальными штрихами показаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Пики с ферромагнитным вкладом отмечены как "FM" (на вставке)

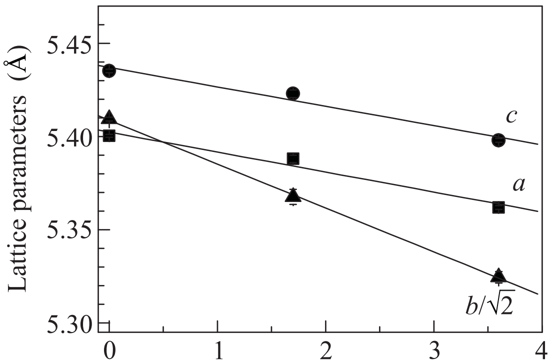

Рис.2. Зависимости параметров решетки от давления при $T = 290$ К. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных линейными функциями

$= 0.0030(3)$ ГПа$^{-1}$, $k_{\mathrm{Co-O2}b} = 0.0028(3)$ ГПа$^{-1}$. Среднее значение валентного угла Co–O–Co увеличивается при сжатии (рис.3).

Структурные параметры соединения $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ при различных давлениях и температуре 290 К. Атомы La/Ca находятся в позициях 4(a) (x, 0.25, z), атомы Co – 4(b) (0, 0, 0.5), атомы O(1) – 4(e) (x, 0.25, z) и атомы O(2) – 8(d) (x, y, z) пространственной группы $Pnma$. Также приведены значения валентных связей Co–O1 и Co–O2$_{a,b}$, валентных углов Co–O1–Co и Co–O2–Co и магнитных моментов ионов Co (при $T = 10$ К)

P (ГПа)	0	1.7	3.6
a (Å)	5.4004(8)	5.388(2)	5.362(2)
b (Å)	7.650(1)	7.591(4)	7.530(4)
c (Å)	5.4352(9)	5.423(2)	5.398(2)
La/Ca: x	0.008(1)	0.016(2)	0.014(2)
z	0.998(2)	0.991(3)	0.998(4)
O1: x	0.480(1)	0.463(2)	0.467(2)
z	0.060(1)	0.057(2)	0.069(2)
O2: x	0.274(1)	0.268(2)	0.262(2)
y	0.026(1)	0.028(2)	0.026(2)
z	0.727(1)	0.732(2)	0.738(2)
Co–O1 (Å)	1.943(1)	1.933(3)	1.927(3)
Co–O2$_a$ (Å)	1.935(1)	1.929(3)	1.915(3)
Co–O2$_b$ (Å)	1.933(1)	1.927(3)	1.914(3)
Co–O1–Co (°)	159.5(2)	158.1(3)	155.3(3)
Co–O2–Co (°)	164.0(2)	164.9(3)	167.1(3)
$\mu_{Co}(\mu_B)$	1.3(1)	1.1(1)	–
R_p (%)	6.41	7.98	7.53
R_{wp} (%)	4.14	4.83	5.33

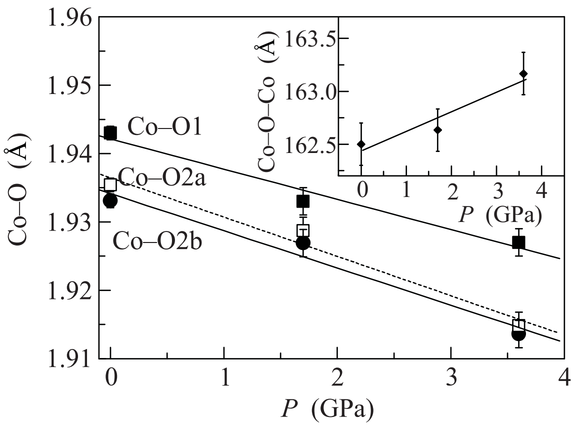

Рис.3. Зависимости длин связи Co–O и среднего валентного угла Co–O–Co (вставка) от давления при $T = 290$ К. Сплошные и пунктирная линии – линейная интерполяция экспериментальных данных

С понижением температуры ниже $T_C = 163$ К в дифракционных спектрах $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ наблюдалось увеличение интегральных интенсивностей групп пиков (200)/(121)/(002) при $d_{hkl} \approx 2.70$ Å и (020)/(101) при $d_{hkl} \approx 3.83$ Å (ядерный вклад в эту группу близок к нулю) (рис.1), что свидетельствовало о возникновении ферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Co. Рассчитанные величины упорядоченного магнитного момента $\mu = 1.3(1)$ μ_B при $P = 0$ ГПа и $1.1(1)$ μ_B при $P = 1.7$ ГПа, $T = 10$ К указывают на его некоторое уменьшение при воздействии давления. Температурные зависимости магнитного вклада в интегральную интенсивность пиков (020)/(101) при давлениях 0 и 1.7 ГПа показаны на рис.4. Из их

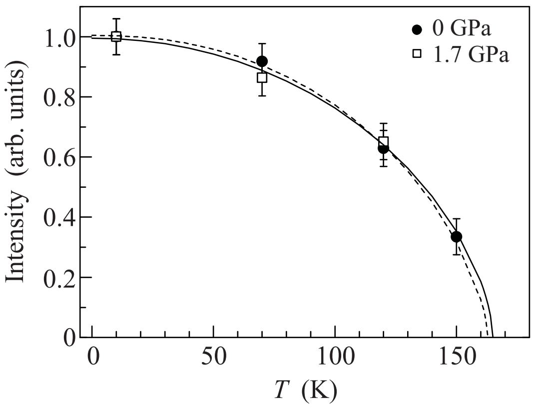

Рис.4. Температурные зависимости магнитного вклада в интегральную интенсивность пиков (101)/(020) при давлениях 0 и 1.7 ГПа, нормированные на его величину при $T = 10$ К. Сплошная и пунктирная линии – интерполяция экспериментальных данных функциями $I = I_0 \cdot (1 - (T/T_C)^\alpha)^\beta$. Полученные значения коэффициентов составили: $I_0 = 1.005(5)$, $\alpha = 2.2(1)$, $\beta = 0.65(5)$, $T_C = 163(2)$ К при 0 ГПа; $I_0 = 0.995(5)$, $\alpha = 2.1(1)$, $\beta = 0.60(5)$, $T_C = 165(2)$ К при 1.7 ГПа

интерполяции функцией $I = I_0 \cdot (1 - (T/T_C)^\alpha)^\beta$ рассчитаны значения температуры Кюри, $T_C = 163(2)$ К при $P = 0$ ГПа и $165(2)$ К при $P = 1.7$ ГПа. При нормальном давлении величина T_C сравнима со значениями, полученными в предыдущих работах [16, 17]. Данные величины указывают на малое и положительное значение барического коэффициента температуры Кюри в $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, которое составляет $dT_C/dP \approx 1$ К/ГПа.

На основании результатов настоящего исследования $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ и предыдущих исследований $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x < 0.3$) [18] можно сделать вывод о качественно различном поведении магнитных и транспортных свойств этих соединений под давлением. Системы с малыми концентрациями, $x < 0.3$, характеризуются отрицательными и большими по абсолютной величине значениями барического коэффициента температур Кюри и диэлектрик – металл $dT_C/dP \approx dT_{IM}/dP \sim -10$ К/ГПа [18], а системы с концентрациями $x > 0.3$ – малыми положительными значениями этого коэффициента, $dT_C(T_{IM})/dP \sim +1$ К/ГПа. Для того чтобы понять возможные причины этого явления, рассмотрим модель двойного обмена [25], разработанную для объяснения формирования основного ФМ состояния в допированных манганитах $R_{1-x}A_xMnO_3$ с близким химическим составом. Эта модель описывает перенос носителей заряда – e_g-электронов в спиновой решетке посредством ионов кислорода в приближении сильного внутриатомного обменного взаимодействия, существенно превышающего по величине интеграл переноса e_g-электронов, $J_H \gg t$. В нашем случае эта решетка образована локализованными спинами t_{2g}-электронов ионов Co^{3+} в ПС состоянии и Co^{4+} в НС состоянии. Тогда T_C $(T_{IM}) \sim n(1-n)W \sim n(1-n)t$, где n и W – концентрация и ширина зоны носителей заряда. Воздействие высокого давления вызывает увеличение энергии расщепления основного состояния в кристаллическом электрическом поле $\Delta_c \sim l^{-5}$ (l – средняя величина длины связи Co–O) [26], что приводит к частичному переходу ионов Co^{3+} из ПС в НС состояние и эффективному уменьшению концентрации носителей заряда и фактора $n(1-n)$. В то же время при сжатии происходит увеличение ширины зоны носителей заряда $W \sim \cos^2(\theta_{Co-O-Co})/l^{7/2}$, ($\theta_{Co-O-Co}$ – среднее значение валентного угла Co–O–Co) [27, 8].

Изменение знака барического коэффициента $dT_C(dT_{IM})/dP$ с отрицательного на положительный качественно можно объяснить конкуренцией данных вкладов в его величину с преобладанием первого для $x < 0.3$ и второго для $x > 0.3$. На основе полученных зависимостей длин связей Co–O и среднего валентного угла Co–O–Co для $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ (рис.3) можно оценить барическое изменение ширины зоны носителей заряда $d\ln W/dP = 1.04$. Соответствующий вклад в величину $(dT_C/dP)_W \approx 2$ К/ГПа, что в 2 раза больше экспериментального значения $dT_C/dP \approx 1$ К/ГПа. Из разницы этих величин можно оценить уменьшение концентрации носителей заряда, соответствующее частичному переходу ионов Co^{3+} из ПС в НС состояние, на 15%. Альтернативную оценку этого эффекта можно сделать из анализа барического уменьшения величины упорядоченного магнитного момента на атом Co в предположении, что она определяется в основном спиновым вкладом. Тогда $(\Delta\mu)_P = -2(\Delta n)_P$ [8], что дает относительное уменьшение концентрации носителей заряда на 20%, согласующееся с предыдущей оценкой. Независимый теоретический расчет изменения концентрации носителей заряда, связанный с частичным переходом ионов Co^{3+} из ПС в НС состояние, за счет увеличения энергетического расщепления между t_{2g} и e_g уровнями является нетривиальной задачей, поскольку требует учета эффектов гибридизации между ионами кобальта и кислорода и выходит за рамки данной работы.

4. Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что в $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ при воздействии давления остается стабильным ферромагнитное основное состояние, при этом температура Кюри увеличивается с положительным барическим коэффициентом $dT_C/dP \approx 1$ К/ГПа. Такое поведение существенно отличается от наблюдаемого в соединениях $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ с меньшими концентрациями ($x < 0.3$), где происходит подавление основного ФМ состояния при сжатии и наблюдается отрицательный и на порядок больший по абсолютной величине барический коэффициент температуры Кюри. Значительная разница в барическом поведении соединений $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ с малыми ($x < 0.3$) и более высокими ($x \sim 0.5$) концентрациями кальция качественно объясняется наличием двух конкурирующих факторов, определяющих величину температур Кюри и диэлектрик – металл – увеличением энергетического расщепления основного состояния ионов Co^{3+} в кристаллическом поле и увеличением ширины зоны носителей заряда при сжатии.

Авторы благодарны Z. Jirak (Institute of Physics, Prague, Czech republic) за предоставление образца $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 10-02-90043-Бел_а, гранта Президента РФ # МД-696.2010.2 и госконтракта 02.740.11.0542.

1. J. B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
2. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1040 (1998).
3. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).
4. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
5. *Perovskite oxides for solid oxide fuel cells*, Ed. T. Ishihara, Springer, US, 2009.
6. R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S. S. Saxena et al., Phys. Rev. B **69**, 140403 (2004).
7. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek et al., Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
8. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, В. И. Воронин и др., ФТТ **48**, 90 (2006).
9. D. P. Kozlenko, N. O. Golosova, Z. Jirak et al., Phys. Rev. B **75**, 064422 (2007).
10. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
11. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
12. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
13. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl et al., Phys. Rev. B **69**, 094417 (2004).
14. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, T. K. Solovykh et al., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 2485 (2000).
15. D. D. Stauffer and C. Leighton, Phys. Rev. B **70**, 214414 (2004).
16. K. Muta, Y. Kobayashi, and K. Asai, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2784 (2002).
17. D. Phelan, D. Louca, K. Kamazawa et al., Phys. Rev. B **76**, 104111 (2007).
18. I. Fita, R. Szymczak, R. Puzniak et al., Phys. Rev. B **71**, 214404 (2005).
19. T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1987 (2004).
20. J. Pietosa, A. Wisniewski, R. Puzniak et al., Phys. Rev. B **79**, 214418 (2009).
21. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
22. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
23. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
24. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
25. M. O. Dzero, Solid State Commun. **117**, 589 (2002).
26. B. J. Wood and R. G. J. Strens, Mineral. Mag. **38**, 909 (1972).
27. W. A. Harrison, *The Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, CA, 1980.