Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 1, с. 38 – 41

Спиновые состояния кобальта и термодинамика твердых растворов $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$

Т. Н. Васильчикова, Т. Г. Кузьмова, А. А. Каменев, А. Р. Кауль, А. Н. Васильев

Московский государственный университет им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 ноября 2012 г.

После переработки 26 ноября 2012 г.

В редкоземельном перовските $SmCoO_3$ при низких температурах ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии $S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$. При частичном замещении ионов Sm^{3+} на ионы Ca^{2+} образуются дефицитные по кислороду твердые растворы $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, причем $\delta = x/2$. Дефицит кислорода приводит к тому, что в структуре этих растворов наряду с ионами кобальта в октаэдрическом окружении $Co^{3+}_{\rm oct}$ появляются ионы кобальта в пирамидальном окружении $Co^{3+}_{\rm pyr}$. Эти ионы уже при низких температурах находятся в магнитоактивном состоянии $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$ или $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$. Намагниченность $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ при низких температурах определяется в основном откликом ионов $Co^{3+}_{\rm pyr}$, образующих в силу особенностей кристаллической структуры кислород-дефицитного перовскита систему почти изолированных димеров. При высоких температурах намагниченность $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ определяется в основном откликом ионов $Co^{3+}_{\rm oct}$, которые испытывают тенденцию к переходу из состояния $S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$ в состояния $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$ или $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$. Наряду с этим в намагниченность и теплоемкость исследованных твердых растворов вносит вклад подсистема редкоземельного металла, испытывающая магнитное упорядочение при низких температурах.

DOI: 10.7868/S0370274X13010074

Проблема спиновых состояний в кобальтатах редких земель имеет давнюю историю [1] и по сей день находится в фокусе многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [2–5]. В редкоземельных перовскитах $LnCoO_3$ кобальт находится в низкоспиновом состоянии, однако щель между основным ($S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$) и возбужденными ($S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$ или $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$) состояниями невелика [6]. Наименьшее значение, $\Delta \sim 100$ K, щель имеет в $LaCoO_3$ [7]. По мере уменьшения радиуса редкоземельного иона она увеличивается [8]. В $SmCoO_3$ щель между основным и возбужденными состояниями $\Delta \sim 1800$ K [9]. Уменьшению этой щели способствуют приложение внешнего давления или химическое гетеровалентное замещение при сохранении исходной структуры редкоземельного перовскита.

В настоящей работе исследовано влияние замещения ионов редкоземельного металла Sm^{3+} ионами щелочноземельного металла Ca^{2+} в твердых растворах $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ на энергетические характеристики трехвалентного кобальта. Показано, что при дефиците кислорода, $\delta = x/2$, в системе сосуществуют “немагнитные"ионы $Co^{3+}_{\rm oct}$ в октаэдрическом окружении и магнитоактивные ионы $Co^{3+}_{\rm pyr}$ в пирамидальном окружении.

Поликристаллические образцы $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $0 \le x \le 0.1$ были синтезированы методом химической гомогенизации из водных растворов нитратов $Sm(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ [10]. Раствором, содержащим заданные количества нитратов, пропитывали беззольные фильтры, которые затем высушивали, сжигали, а полученный пепел отжигали при 600 °C в течение 4 ч для удаления углерода. Окончательную термообработку полученных смесей для получения однофазных перовскитов проводили в атмосфере кислорода при 800 °C в течение 30 ч. При нормальном давлении кислорода формирование ионов кобальта в высокой степени окисления, Co^{4+}, энергетически невыгодно. В результате при $\delta = x/2$ весь кобальт остается в трехвалентном состоянии. В дефицитных по кислороду образцах $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ появляются ионы Co^{3+}, локальное окружение которых изменяется от октаэдра к тетрагональной пирамиде. Как показано на рис. 1, при малом содержании кальция такие ионы в структуре перовскита появляются только парами, поскольку при связанных по вершинам CoO_6-октаэдрах удаление как базального, так и апикального кислорода приводит к появлению двух ионов Co^{3+} в пирамидальном окружении. Содержание кислорода в $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с точностью около 2% контролировалось йодометрическим титрова-

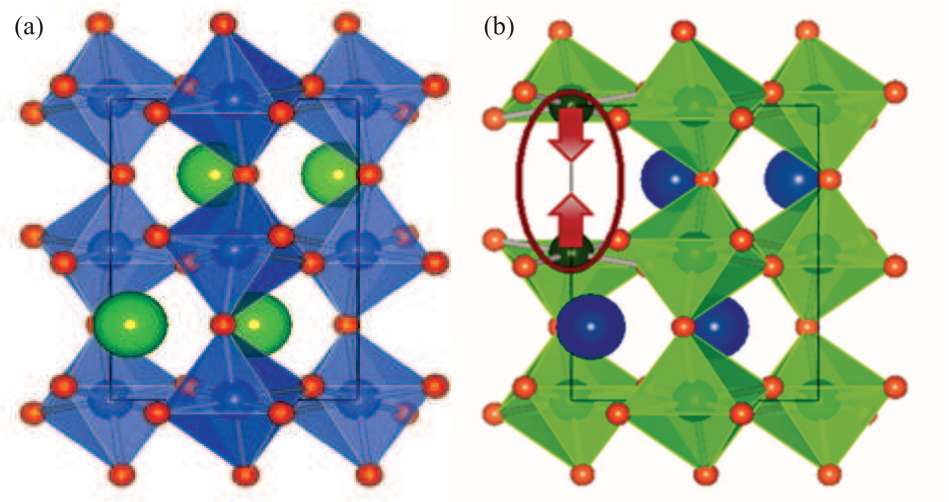

Рис. 1. Кристаллическая структура $SmCoO_3$ (a) и твердых растворов $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ (b). Овалом и стрелками отмечена пара ионов трехвалентного кобальта в пирамидальном окружении, связанных антиферромагнитным взаимодействием

нием. Качество полученных образцов контролировалось методом порошковой дифрактометрии (Rigaku SmartLab, Cu K_α-излучение, $\lambda = 1.54187$ Å, графитовый монохроматор). Их структура при комнатной температуре отвечала пространственной группе *Pnma* [11]. Термодинамические свойства, т.е. намагниченность M в интервале 2–400 K и теплоемкость C в интервале 2–50 K, измерялись с помощью Системы измерения физических свойств (Quantum Design, PPMS-9T).

Температурные зависимости теплоемкости образцов $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ представлены на рис. 2. В базовом соединении $SmCoO_3$ при $T_C \sim 3$ K наблюдается скачок теплоемкости, причем “прописать"его методом релаксационной калориметрии не удается. Это указывает на то, что при данной температуре имеет место фазовый переход “частично"первого рода. По мере замещения Sm^{3+} на Ca^{2+} скачок на зависимостях $C(T)$ смещается в область более низких температур, а его амплитуда нарастает. Такое поведение естественно связать с магнитным упорядочением по подсистеме редкоземельного металла, который обладает заметной магнитострикцией. Фазовый переход в образцах $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ имеет место на фоне широкой аномалии типа Шоттки, амплитуда которой также увеличивается по мере замещения Sm^{3+} на Ca^{2+}. Это можно связать с увеличением количества магнитных димеров, образованных парами ионов Co^{3+} в пирамидальном окружении и связанных антиферромагнитным взаимодействием (см. рис. 1b). Вклад типа Шоттки может быть описан формулами для димера, образованного иона-

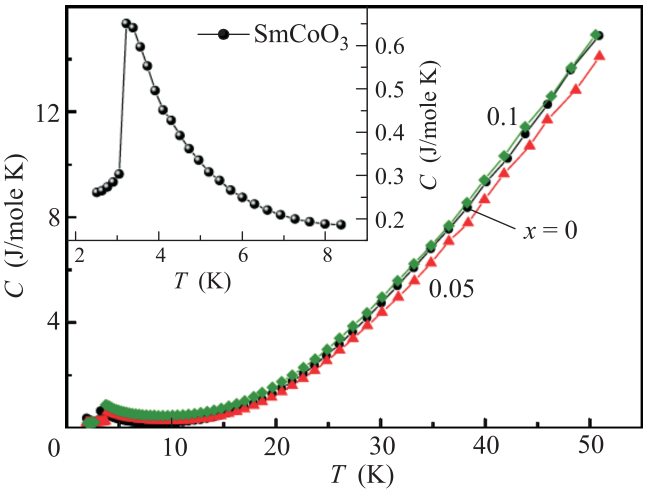

Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости в $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$. На вставке в увеличенном масштабе показана область аномального изменения теплоемкости, связанного с магнитным упорядочением по подсистеме редкоземельного металла

ми Co^{3+}_{pyr} либо в $S = 1$, $t_{2g}^5e_g^1$-, либо в $S = 2$, $t_{2g}^4e_g^2$-состоянии. В общем случае энергетическая диаграмма магнитного димера состоит из $2S+1$ подуровней. Поскольку основной вклад в низкотемпературную теплоемкость и в том ($S = 1$, $t_{2g}^5e_g^1$) и в другом ($S = 2$, $t_{2g}^4e_g^2$) случае вносят переходы из нижнего состояния димера ($S_{\text{dimer}} = 0$) в первое ($S_{\text{dimer}} = 1$) и второе ($S_{\text{dimer}} = 2$) возбужденные состояния, установить на основании приведенных данных спиновые состояния Co^{3+} в пирамидальном окружении не представляется возможным. Однако следует отметить, что возможность стабилизации ионов Co^{3+} в состоянии с промежуточным спином $S = 1$ в пирамидальном окружении не противоречит выводам целого ряда теоретических работ [12–15].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ образцов $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ представлены на рис. 3. Во всем исследованном тем-

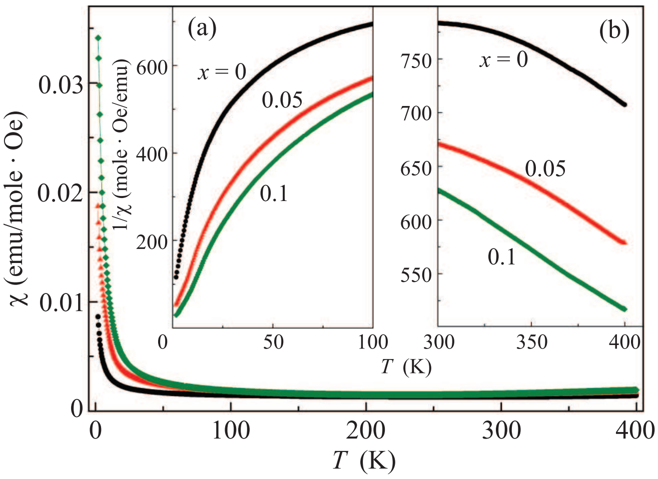

Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$. На вставках показаны температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости при низких (a) и высоких (b) температурах

пературном интервале зависимости $\chi(T)$ не подчиняются законам Кюри ($\chi \sim C/T$) или Кюри–Вейсса ($\chi \sim C/(T-\theta)$). Это связано с тем, что при низких температурах (см. вставку (a) к рис. 3) большой вклад в намагниченность материнского соединения $SmCoO_3$ вносит ван-флековский магнетизм самария, а при высоких температурах в намагниченности проявляются переходы из низколежащего ($S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$) состояния ионов Co^{3+}_{oct} в высоколежащие ($S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$ или $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$) состояния (см. вставку (b) к рис. 3). В твердых растворах $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ к этим факторам добавляется вклад от ионов Co^{3+}_{pyr}, которые уже при низких температурах находятся в магнитоактивном состоянии. Таким образом, стандартные методы обработки температурных зависимостей намагниченности не могут применяться для выявления особенностей поведения даже слабо связанных подсистем редкоземельного и переходного металлов в исследованных твердых растворах.

Для анализа магнитного поведения $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ в широком интервале температур удобно использовать представление экспериментальных данных в виде приведенных зависимостей χT от T. Как показано на рис. 4, при низких температурах

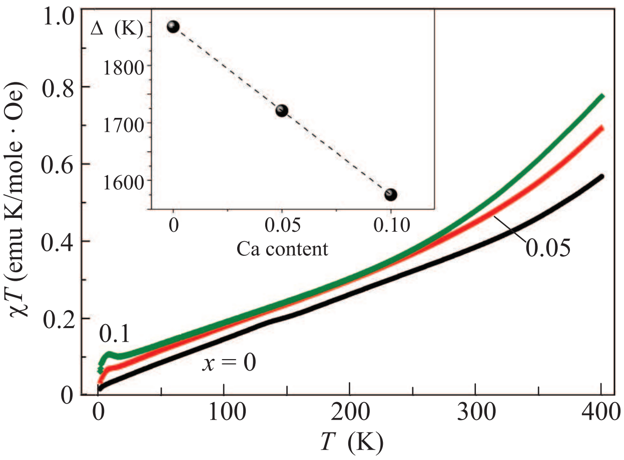

Рис. 4. Температурные зависимости приведенной магнитной восприимчивости в $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$. На вставке показана концентрационная зависимость энергетической щели между основным ($S = 0$) и возбужденным ($S = 1$) состояниями трехвалентного кобальта в октаэдрическом окружении

величина χT в кислород-дефицитных образцах $Sm_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ демонстрирует максимум на температурной зависимости, причем амплитуда этого максимума нарастает с увеличением параметра x. По-видимому, природа низкотемпературной аномалии в приведенной магнитной восприимчивости та же, что и природа аномалии типа Шоттки в теплоемкости. Наличие максимума на зависимости χT от T свидетельствует о том, что ионы в димере, образованном парой Co^{3+}_{pyr}–Co^{3+}_{pyr}, связаны антиферромагнитным взаимодействием. Положение максимума на температурных зависимостях термодинамических величин ($T_{Sch} \sim 5$ K) определяет масштаб обменного взаимодействия в этих димерах.

Совершенно другой энергетический масштаб определяет термодинамику ионов кобальта Co^{3+}_{oct} в октаэдрическом окружении. При высоких температурах в этих ионах проявляется тенденция к переходу из $S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$-состояния в $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$- или $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$-состояние. Для Co^{3+}_{oct} температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть описана выражением для двухуровневой системы [16]:

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{\nu(2S+1)e^{-\Delta/T}}{1+\nu(2S+1)e^{-\Delta/T}}, \quad (1)$$

где $\nu = 6$ представляет степень вырождения промежуточного состояния ($S = 1$), а $\nu = 3$ – степень вырождения высокоспинового состояния ($S = 2$). Параметром Δ определяется расщепление между основным и возбужденными состояниями.

Обработка зависимостей χ от T в соответствии с приведенной выше формулой позволяет определить величину щели Δ в твердых растворах $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{CoO}_{3-\delta}$. Наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается в предположении, что определяемая таким образом щель отвечает энергетическому зазору между $S = 0$, $t_{2g}^6e_g^0$- и $S = 1$, $t_{2g}^5e_g^1$-состояниями. Для материнского соединения $\mathrm{SmCoO_3}$ этот зазор составил $\Delta = 1870$ K. Полученная таким образом величина энергетической щели достаточно хорошо согласуется с известными из литературы данными: $\Delta \sim 1800$ K [9]. Как показано на вставке к рис. 4, с увеличением содержания кальция щель практически линейно уменьшается. Обнаруженную нами зависимость $\Delta(x)$ можно связать с эффектом химического давления на параметры молекулярного поля в $\mathrm{CoO_6}$-комплексах. При частичном замещении ионов Sm^{3+} (ионный радиус 1.22 Å) на ионы Ca^{2+} (ионный радиус 1.26 Å) меняются параметры кристаллической решетки $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{CoO}_{3-\delta}$. Это сопровождается изменением ширины щели между основным и возбужденным состояниями кобальта (как, например, в экспериментах по влиянию давления на энергетическую щель в $\mathrm{LaCoO_3}$ [17]).

Итак, в настоящей работе показано, что синтез $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{CoO}_{3-\delta}$ при нормальном давлении кислорода приводит к формированию семейства соединений с неизменной валентностью кобальта. Удаление каждого иона кислорода из кристаллической решетки перовскита сопровождается уменьшением локальной координации ионов переходного металла. Уже при низких температурах ионы $\mathrm{Co}^{3+}_{\mathrm{pyr}}$ в пирамидальном окружении находятся в магнитоактивном состоянии и образуют систему изолированных пар ионов, связанных в пределах димера антиферромагнитным взаимодействием. Ионы $\mathrm{Co}^{3+}_{\mathrm{oct}}$ в октаэдрическом окружении с повышением температуры обнаруживают тенденцию к переходу из низкоспинового ($S = 0$) состояния в состояние с промежуточным спином ($S = 1$). Энергетическая щель между этими состояниями составила 1870 K в $\mathrm{SmCoO_3}$, 1720 K в $\mathrm{Sm_{0.95}Ca_{0.05}CoO_{2.975}}$ и 1580 K в $\mathrm{Sm_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{2.95}}$. При этом линейную зависимость величины энергетической щели Δ от содержания кальция x в твердых растворах $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{CoO}_{3-\delta}$ следует трактовать лишь как основную тенденцию, поскольку интервал замещения ионов Sm^{3+} на ионы Ca^{2+} весьма узок, а в формуле (1) не учитывается отличный от нуля вклад орбитальной восприимчивости кобальта в магнитоактивных $S = 1$, $t_{2g}^5e_g^1$ или $S = 2$, $t_{2g}^4e_g^2$ состояниях.

Настоящая работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 12-02-31277 мол-а и 10-02-00021-а.

1. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
2. Н. Б. Иванова, С.,Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).
3. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, ЖЭТФ **139**, 162 (2011).
4. H. Seo, A. Posadas, and A.A. Demkov, Phys. Rev. B **86**, 014430 (2012).
5. В. А. Дудников, С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов и др., ЖЭТФ **141**, 966 (2012).
6. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji et al., Phys. Rev. B **77**, 094402 (2008).
7. K. Asai, P. Gehring, H. Chou, and G. Shirane, Phys. Rev. B **40**, 10982 (1989).
8. K. Berggold, M. Kriener, P. Becker et al., Phys. Rev. B **78**, 134402 (2008).
9. K. Knizek, Z. Jirak, J. Heitmanek et al., Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
10. S. Quezel-Ambrunaz, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. **91**, 339 (1968).
11. W.-R. Wang, D.-P. Xu, W.-H. Su et al., Chin. Phys. Lett. **22**, 2400 (2005).
12. Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ **31**, 1266 (2005).
13. E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, S. M. Orel et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 156216 (2007).
14. K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Y. Babkin et al., J. Phys. Chem. A **115**, 13596 (2011).
15. Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ **38**, 1175 (2012).
16. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener et al., Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
17. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki et al., J. Phys. Soc. Japan **66**, 967 (1997).