Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 12, с. 919 – 924 © 2015 г. 25 июня

Подавление антиферромагнитного состояния в кобальтите $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ при высоком давлении

А. В. Руткаускас[1)], *Д. П. Козленко, И. О. Троянчук*[+], *С. Е. Кичанов, Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко*

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

[+]*Научно-практический центр НАН Белоруссии по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 7 апреля 2015 г.

После переработки 18 мая 2015 г.

Кристаллическая и магнитная структура сложного оксида кобальта $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ исследована методом нейтронной дифракции при высоких давлениях (до 4 ГПа) в диапазоне температур 10–290 K. При нормальном давлении кристаллическая структура $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ имеет ромбоэдрическую симметрию с пространственной группой $R\bar{3}c$. При температурах ниже $T_N = 100$ K наблюдается появление неколлинеарной антиферромагнитной (АФМ) фазы с вектором распространения $k = (0, -0.5, 0.5)$. Воздействие высокого давления приводит к быстрому подавлению АФМ-фазы и ее полному исчезновению при $P > 2$ ГПа. Степень нестабильности АФМ-фазы в $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ по отношению к воздействию высокого давления значительно выше, чем у родственных соединений с основным ферромагнитным состоянием. Проанализирована взаимосвязь нестабильности АФМ-состояния с изменениями электронной конфигурации ионов кобальта Co^{3+} в $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ при высоком давлении.

DOI: 10.7868/S0370274X15120097

Введение. Исследования сложных оксидов кобальта $R_{1-x}A_xCoO_3$ (где R – редкоземельный, а A – щелочноземельный элемент) вызывают широкий научный интерес в связи с большим разнообразием физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях: изменение спиновых состояний ионов кобальта, различные типы магнитного, орбитального и зарядового упорядочений, структурные и магнитные фазовые переходы, эффект гигантского магнетосопротивления [1–3]. Кроме того, оксиды кобальта являются перспективными материалами для производства твердотельных топливных элементов, магниторезистивных и сверхпроводящих материалов, катализаторов [4].

Уникальной чертой кобальтитов является возможность изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при вариации температуры или давления в сравнительно небольших диапазонах. В зависимости от баланса сопоставимых по величине внутриатомной обменной энергии J_H и энергии расщепления кристаллического поля $\triangle_{CF}$ могут быть реализованы немагнитное низкоспиновое (LS, t_{2g}^6, $S = 0$) и магнитные промежуточно-спиновое (IS, $t_{2g}^5e_g^1$, $S = 1$) и высокоспиновое (HS, $t_{2g}^4e_g^2$, $S = 2$) состояния [1, 5–8]. Известно, что недопированные перовскитные кобальтиты $RCoO_3$ (где R – редкоземельный элемент) при нормальном давлении и низких температурах являются диэлектриками, в которых ионы Co^{3+} находятся в немагнитном LS-состоянии [6]. При повышении температуры наблюдается переход в парамагнитное состояние ионов Co^{3+}, что связано с изменением электронной конфигурации с низкоспиновой (LS) на (IS) (или HS) при $T \approx (100–800)$ K (для R = La–Y) [1, 5–11]. При замещении редкоземельного элемента (R) щелочноземельным (A) в большинстве кобальтитов $R_{1-x}A_xCoO_3$ наблюдается появление основного ферромагнитного (ФМ) металлического состояния при концентрациях $x > 0.18$ [12–14]. Стабилизация основного ФМ-состояния обусловлена двойным обменом между ионами Co^{3+} в промежуточно-спиновом (IS) и Co^{4+} в низкоспиновом (LS, $t_{2g}^5e_g^0$, $S = 1/2$) состояниях посредством делокализованных e_g-электронов [12–15]. В области критической концентрации, $x \sim 0.18$, наблюдаются эффекты магнитного фазового расслоения, характеризующиеся формированием ферромагнитных нанокластеров в немагнитной матрице [16]. Исключением является соединение $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$, в котором в области низких температур формируется неоднородное магнитное состояние с дальним магнитным порядком, включающее антиферромагнитную (АФМ) фазу с вектором распространения $k = (0, -0.5, 0.5)$ и фер-

[1)]e-mail: ranton@nf.jinr.ru

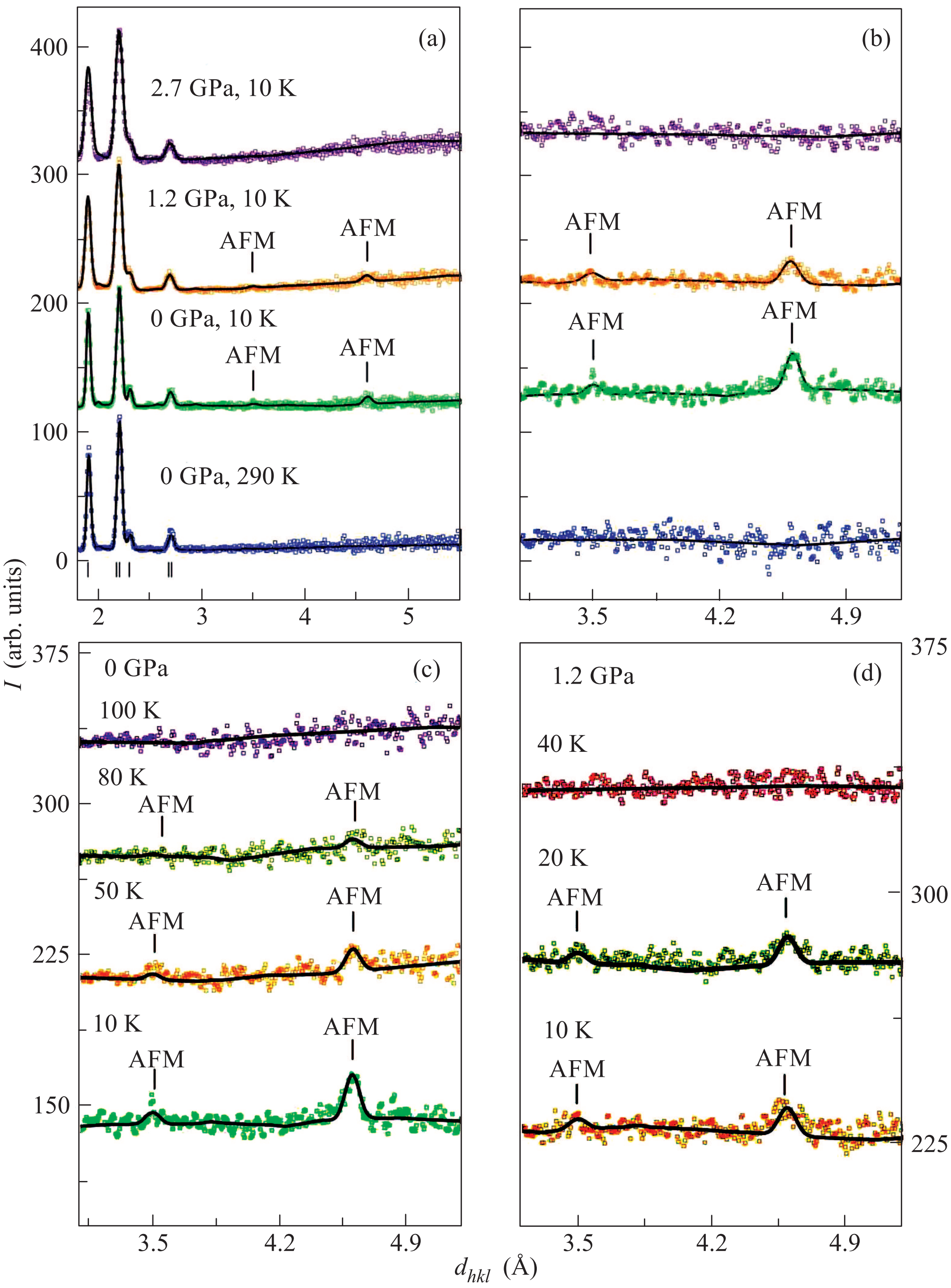

Рис. 1. (a) – Нейтронные дифракционные спектры $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$, полученные при давлениях 0, 1.2 и 2.7 ГПа при комнатной и низкой ($T = 10$ K) температурах, обработанные по методу Ритвельда. Характерные магнитные пики АФМ-фазы обозначены как AFM. Вертикальными штрихами внизу обозначены рассчитанные положения структурных пиков при нормальном давлении. (b–d) – Фрагменты спектров, содержащие магнитные рефлексы, в увеличенном масштабе

ромагнитную фазу [17]. Предполагается, что такое поведение связано с наличием конкурирующих ФМ- и АФМ-корреляций между ионами Co^{3+} и Co^{4+} в IS- и LS-состояниях, по-видимому динамического характера [18].

Известно, что воздействие высокого давления приводит к заметным изменениям магнитных свойств кобальтитов $R_{1-x}A_xCoO_3$ [6, 7, 14], причем их характер зависит от типа и концентрации А-элемента. В частности, для соединения $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ наблюдалось подавление основного ФМ-состояния при воздействии высокого давления со значительным негативным барическим коэффициентом для температуры Кюри, $dT_C/dP = -8$ К/ГПа [14]. В соединении $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, напротив, основное ФМ-состояние оставалось стабильным и характеризовалось положительным коэффициентом $dT_C/dP = +1$ К/ГПа [7].

В предыдущих исследованиях изучались главным образом эффекты воздействия высокого давления на соединения, характеризующиеся основным ФМ-состоянием и содержанием редкоземельного элемента $x \geq 0.18$. В то же время барическое поведение магнитного состояния кобальтитов в критической области $x \sim 0.18$, где наиболее ярко выражена конкуренция магнитных взаимодействий и возможна реализация других типов магнитного состояния, мало изучено. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$, характеризующегося наличием антиферромагнитного упорядочения, методом нейтронной дифракции.

Описание эксперимента. Керамический образец $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ был получен стандартным методом твердофазного синтеза [19] с использованием высокочистых оксидов La_2O_3, CoO и $BaCoO_3$, взятых в необходимой пропорции и тщательно перемешанных. Синтез проводился при температуре 1200 °C в течение 10 ч на воздухе с промежуточным отжигом при температуре 1000 °C в течение 2 ч с последующим перетиранием. После синтеза образец медленно охлаждался до комнатной температуры со скоростью 100 °C/ч. Эксперименты по нейтронной дифракции при высоких давлениях (до 4 ГПа) в температурном диапазоне 10–290 К проводились на спектрометре ДН-12 [20] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [21]. Характерное время измерения одного спектра составляло 12 ч. Образец сферической формы диаметром 2 мм помещался между наковален с рабочей поверхностью 4 мм в алюминиевой гаскете. В наковальнях были высверлены лунки для обеспечения квазигидростатического распределения давления на образце. На поверхности образца размещалось несколько микрокристаллов рубина. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции на отдельных микрокристаллах рубина с точностью 0.05 ГПа. Полученные значения усреднялись с учетом всех микрокристаллов. Градиент распределения давления по образцу не превышал 15 %. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программы FullProf [22].

Полученные результаты и обсуждение. Участки дифракционных спектров кобальтита $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$, полученных при различных давлениях и температурах, представлены на рис. 1. Во всем исследуемом диапазоне термодинамических параметров кристаллическая структура этого соединения сохраняет исходную ромбоэдрическую симметрию пространственной группы $R\bar{3}c$ [19]. Рассчитанные параметры элементарной ячейки при нормальном давлении и комнатной температуре составили $a = 5.445(5)$ и $c = 13.173(7)$ Å, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами [19].

Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления представлены на рис. 2. Из экс-

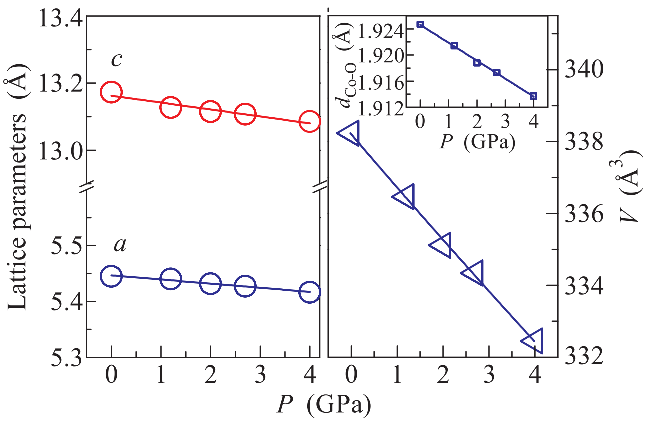

Рис. 2. Зависимости параметров (слева) и объема (справа) элементарной ячейки $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ от давления при комнатной температуре. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных линейными функциями и уравнением состояния Берча–Мурнагана. На вставке показана зависимость длин связей Co–O от давления при комнатной температуре. Ошибки не превышают размеров символов

периментальных данных рассчитаны коэффициенты линейной сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ (для $a_i = a, c$) параметров элементарной ячейки при комнатной температуре: $k_a = 1.3(1) \cdot 10^{-3}$ ГПа$^{-1}$, и $k_c = 1.6(2) \cdot 10^{-3}$ ГПа$^{-1}$. Их значения близки к величинам, полученным для недопированного кобальтита $LaCoO_3$: $k_a = 1.94(1) \cdot 10^{-3}$ ГПа$^{-1}$ и $k_c = 2.14(2) \times 10^{-3}$ ГПа$^{-1}$ [23]. Зависимость объема элементарной ячейки $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ от давления (рис. 2) была интерполирована уравнением состояния Берча–Мурнагана третьей степени [24]:

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

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, а B_0 и B' – модуль всестороннего сжатия ($B_0 = -V(dP/dV)_T$) и его производная по давлению ($B' = (dB_0/dP)_T$). Рассчитанное значение модуля всестороннего сжатия для кобальтита $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ составило $B_0 = 150(5)$ ГПа, что сравнимо с величинами, полученными для $LaCoO_3$ (165 ГПа) [5] и $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ (146 ГПа) [14]. Ромбоэдрическая структура $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ характеризуется наличием изотропных кислородных октаэдров с одинаковыми длинами связей Co–O. С повышением давления происходит их линейное уменьшение от значения $l_{\text{Co-O}} = 1.925(3)$ Å ($P = 0$ ГПа) до 1.913(4) Å ($P = 4$ ГПа) с барическим коэффициентом $k_{\text{Co-O}} = -(1/(l_{\text{Co-O}})_{P=0}(dl_{\text{Co-O}}/dP)\ |_T = 0.0014$ ГПа$^{-1}$ (рис. 2). При этом валентный угол Co–O–Co мало зависит от давления. Его величина составляет $\varphi_{\text{Co-O-Co}} \approx 169.9°$.

При нормальном давлении в области температур ниже $T_N \approx 92$ K на нейтронных дифракционных спектрах появляются дополнительные магнитные рефлексы на $d_{hkl} \sim 4.6$ и 3.4 Å, указывающие на формирование АФМ-упорядочения. Магнитный вклад в дифракционные спектры был успешно описан с помощью модели неколлинеарной АФМ-структуры с вектором распространения $k = (0, -0.5, 0.5)$ и магнитной ячейкой $2a\times2a\times2c$ (рис. 3), предложенной в работе [17]. Величина упорядоченного магнитного момента ионов Co в АФМ-фазе при $T = 10$ K составила $M = 1.10(5)\,\mu_B$, что примерно в 2 раза меньше ожидаемого значения для Co^{3+} ($S = 1$). Дополнительной магнитной интенсивности в ядерных рефлексах в области низких температур, характерной для появления ферромагнитного состояния, не наблюдалось. Отсутствие ФМ-фазы в исследуемом образце может быть обусловлено особенностями синтеза и возможными неоднородностями в распределении ионов Co^{3+} и Co^{4+} по сравнению с образцом, изученным в работе [17]. Небольшое значение упорядоченного магнитного момента ионов Co по сравнению с ожидаемым для $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ с учетом спинового вклада ($M = 1.82\,\mu_B$) указывает на присутствие заметного количества ионов кобальта в немагнитном LS-состоянии, ~ 40 %.

При увеличении давления наблюдается заметное уменьшение интенсивности магнитных рефлек-

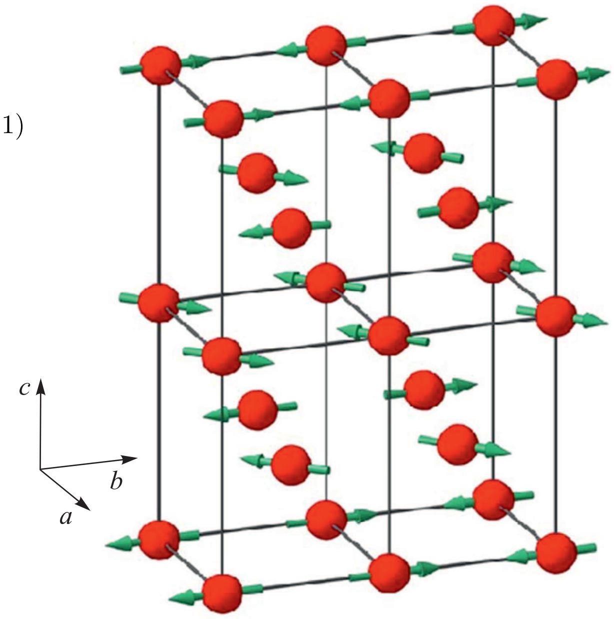

Рис. 3. Схематическое представление магнитной структуры кобальтита $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$. Показана часть магнитной ячейки, содержащая неэквивалентные ориентации магнитных моментов ионов кобальта. Полная магнитная ячейка может быть получена удвоением представленной части вдоль оси c

сов (рис. 1). Анализ температурных зависимостей магнитных моментов (рис. 4) указывает на уменьше-

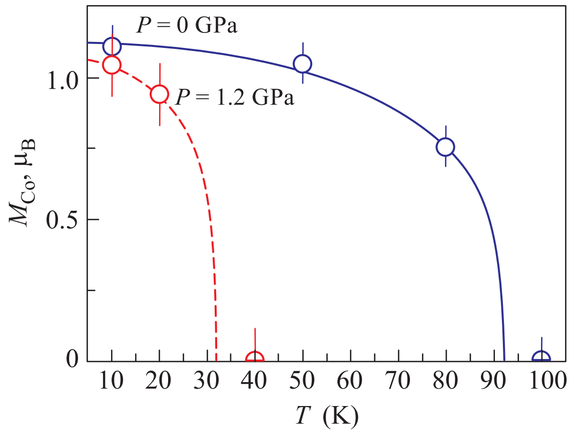

Рис. 4. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Co для АФМ-фазы при различных давлениях. Сплошная линия – интерполяция экспериментальных данных для $P = 0$ ГПа функцией $M/M_0 \sim [1 - (T/T_{\text{FM(AFM)}})^{\alpha}]^{\beta}$. Штриховая линия – ожидаемая температурная зависимость для $P = 1.2$ ГПа, рассчитанная с коэффициентами $\alpha = 2.2$ и $\beta = 0.30$, полученными для $P = 0$ ГПа

ние величины упорядоченного магнитного момента ионов Co до $1.00(7)\,\mu_B$ при $P = 1.2$ ГПа, $T = 10$ K и резкое уменьшение температуры Нееля, оценка которой при $P = 1.2$ ГПа составила 32 К. При давлении $P = 2.7$ ГПа и $T = 10$ К магнитные рефлексы полностью исчезли (рис. 1), что указывает на подавление АФМ-фазы. При этом появления ферромагнитного вклада в дифракционные спектры или новых магнитных рефлексов не наблюдалось.

Соединение $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ является редким примером реализации дальнего АФМ-порядка как промежуточной фазы между парамагнитным и ферромагнитным основными состояниями в стехиометрических кобальтитах $R_{1-x}A_xCoO_3$, имеющей место при $x \approx 0.18$.

Электронная конфигурация ионов Co^{3+} в IS-состоянии ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) аналогична классическому ян-теллеровскому иону Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$, $S = 2$). Известно, что сложные пространственно-модулированные неколлинеарные структуры реализуются в манганитах $RMnO_3$ с малыми значениями радиуса R-катиона (Gd, Tb, Dy, Ho) и орторомбически искаженной кристаллической структурой симметрии *Pnma* [25]. Значения компонент вектора распространения определяются балансом конкурирующих сверхобменных магнитных взаимодействий разного знака между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, сила которых определяется в основном эффектами орбитального упорядочения и степенью структурных искажений. Можно предположить, что формирование модулированной АФМ-структуры в $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ также связано с наличием конкурирующих ФМ-взаимодействий Co^{3+}(IS)–O^{2-}–Co^{4+}(LS) между ближайшими соседями и АФМ-взаимодействий Co^{3+}(IS)–O^{2-}–Co^{3+}(IS) между следующими за ближайшими соседями. Характерной особенностью соединений $R_{1-x}A_xCoO_3$ является возможность реализации пространственного упорядочения R- и Ba-катионов в силу большой разницы их ионного радиуса. Наличие областей с локальным упорядочением ионов La и Ba, обусловливающим возможность пространственного упорядочения ионов Co^{3+} и Co^{4+} в этих областях, может объяснить обнаружение именно в системе $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ АФМ-фазы, отсутствующей в соединениях с другими щелочноземельными элементами.

Повышение давления вызывает изменение спинового состояния ионов Co^{3+} с магнитного IS на немагнитное LS, что приводит к ослаблению конкурирующих магнитных взаимодействий и разрушению дальнего магнитного порядка. Следует отметить, что эффекты влияния высокого давления на АФМ-фазу в $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$ демонстрируют значительно более выраженный характер по сравнению с родственными соединениями, имеющими основное ФМ-состояние. Так, в $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ при сжатии происходит некоторое уменьшение упорядоченного магнитного момента Co и температуры Кюри, но полного подавления ФМ-фазы не происходит даже в примерно вдвое большем диапазоне давлений (до 4 ГПа) [14]. Следует отметить, что эффекты полного подавления упорядоченного магнитного состояния также наблюдаются в простых и сложных магнитных оксидах железа. Однако критические давления в этом случае более чем на порядок больше, $P \sim 40-50$ ГПа [26].

Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что воздействие высокого давления ($P > 2$ ГПа) приводит к полному разрушению дальнего антиферромагнитного порядка в кобальтите $La_{0.82}Ba_{0.18}CoO_3$. Данное явление обусловлено изменением спинового состояния ионов кобальта Co^{3+} с магнитного (IS) на немагнитное (LS), вызывающим ослабление конкурирующих магнитных взаимодействий и подавление дальнего магнитного порядка. Степень нестабильности АФМ-упорядочения по отношению к влиянию высокого давления значительно более выражена по сравнению с кобальтитами, имеющими основное ФМ-состояние, например с $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$, где наблюдается лишь частичное уменьшение упорядоченного магнитного момента Co и температуры Кюри.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 14-02-90051-Бел-а и гранта БРФФИ Ф14Р-040.

1. M. A. Korotin, S. Y. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
2. C. Zobel, M. Krienerr, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. **66**, 020402 (2002).
3. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот, В. М. Добрянский, Письма в ЖЭТФ **84**(3), 180 (2006).
4. К. Р. Жданов, М. Ю. Каменева, М. Ю. Козеева, А. Н. Лавров, ФТТ **52**(8), 1570 (2010).
5. D. P. Kozlenko, N. O. Golosova, Z. Jirák, L. S. Dubrovinsky, B. N. Savenko, M. G. Tucker, Y. Le Godec, and V. P. Glazkov, Phys. Rev. B **75**, 064422 (2007).
6. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, В. В. Сиколенко, А. П. Сазонов, И. О. Троянчук, Б. Н. Савенко, В. П. Глазков, Письма в ЖЭТФ **84**(1), 18 (2006).
7. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **92**(2), 114 (2010).
8. D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann, A. A. Yaremchenko and V. V. Kharton, Phys. Rev. B **75**, 134407 (2007).

9. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
10. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, ЖЭТФ **139**, 162 (2011).
11. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, V. N. Voronov, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina, N. S. Perov, K. V. Lamonova, R. Yu. Babkin, Yu. G. Pashkevich, A. G. Anshits, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **88**, 235105 (2013).
12. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **69**, 134409 (2004).
13. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Sol. State Chem. **116**, 224 (1995).
14. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, В. И. Воронин, В. П. Глазков, Б. Н. Савенко, ФТТ **48** (1), 18 (2006).
15. J. Kuneš, V. Křápek, N. Parragh, G. Sangiovanni, A. Toschi, and A. V. Kozhevnikov, Phys. Rev. Lett. **109**, 117206 2012.
16. D. Phelan, D. Louca, K. Kamazawa, S.-H. Lee, S. N. Ancona, S. Rosenkranz, Y. Motome, M. F. Hundley, J. F. Mitchell, and Y. Moritomo, Phys. Rev. Lett. **97**, 235501 (2006).
17. P. Tong, Q. Huang, M. Kofu, M. C. Lehman, J. Yu, and D. Louca, J. Phys.: Conf. Ser. **251**, 012015 (2010).
18. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz, S.-H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao, and Y. Moritomo, Phys. Rev. Lett. **96**, 235501 (2006).
19. A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk, H. Gamari-Seale, V. V. Sikolenko, K. L. Stefanopoulos, G. K. Nicolaides, and Y. K. Atanassova, J. Phys.: Cond. Mat. **21**, 156004 (2009).
20. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov, D. P. Kozlenko, I. V. Naumov, B. N. Savenko, D. V. Sheptyakov, and V. A. Somenkov, Physica B **265**, 258 (1999).
21. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
22. J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
23. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, and P. Woodward, Phys. Rev. B **67**, 140401 (2003).
24. F. J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
25. T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura Phys. Rev. B **68**, 060403 (2003).
26. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).