Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 8, с. 546 – 550

Электронные состояния ионов кобальта в слоистых кобальтитах $EuBaCo_2O_{5+\delta}$

М. С. Удинцева[+1)], А. В. Ефремов[+], Д. Смирнов[*], А. Макарова[×], С. В. Наумов[+], С. Н. Шамин[+], В. Р. Галахов[+]

[+]Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

[*]Institute of Solid State and Material Physics, Dresden University of Technology, 01062 Dresden, Germany

[×]Physikalische Chemie Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 22 сентября 2021 г.
После переработки 22 сентября 2021 г.
Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

В работе представлены результаты измерения рентгеновских абсорбционных K-спектров кислорода кобальтитов: $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ и $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ при температурах 300 и 440 К, что соответственно ниже и выше температуры перехода металл–изолятор. Найден эффект замещения части ионов Co^{3+} ионами Co^{2+} при уменьшении содержания кислорода в химической формуле кобальтита и, следовательно, увеличение относительной доли CoO_5-пирамид по отношению к числу CoO_6-октаэдров, как найдено из спектров, проявляющийся в возрастании величины энергетической щели примерно на 0.3 эВ. Линеаризованным методом маффин-тин-орбиталей в приближении локальной плотности с учетом локального кулоновского взаимодействия рассчитана зонная структура $EuBaCo_2O_{5.5}$ и найдено, что в CoO_6-октаэдрах $EuBaCo_2O_{5.5}$ реализуется низкоспиновое состояние Co^{3+}-ионов, в то время как для ионов кобальта в пирамидах характерно высокоспиновое состояние.

DOI: 10.31857/S1234567821200076

Кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln — редкоземельный элемент; $0 \leq \delta \leq 1$) характеризуются магнитными и структурными фазовыми переходами, переходами металл–изолятор и проявляют эффект магнитного сопротивления [1–3]. В оксидах кобальта ионы кобальта способны реализовать различные зарядовые и спиновые состояния в зависимости от температуры, кислородной нестехиометрии, легирования и пр. Состояния окисления (зарядовые состояния) и спиновые состояния ионов переходных элементов определяют физические, в том числе, и магнитные свойства материалов [4].

Следующие спиновые конфигурации возможны для трехвалентных ионов кобальта в октаэдрическом поле лигандов: (1) низкоспиновая (LS, $t^3_{2g\uparrow}t^3_{2g\downarrow}e^0_g$); (2) промежуточно спиновая (IS, $t^3_{2g\uparrow}t^2_{2g\downarrow}e^1_{g\uparrow}$); (3) высокоспиновая (HS, $t^3_{2g\uparrow}t^1_{2g\downarrow}e^2_{g\uparrow}$). Имеется корреляция между температурой спинового перехода (кроссовера) и температурой перехода металл–изолятор.

В слоистых кобальтитах $LnBaCo_2O_{5.5}$ ионы Co^{3+} находятся как в CoO_6-октаэдрах, так и CoO_5-пирамидах. При уменьшении содержания кислорода (кобальтиты $LnBaCo_2O_{5.0}$) структурными элементами остаются лишь пирамиды, в которых находятся ионы Co^{2+} и Co^{3+}. Проблема спиновых состояний трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах кобальтитов выше и ниже температуры перехода металл–изолятор является предметом интенсивной дискуссии. Обзор результатов исследований спиновых состояний представлен в наших работах [5, 6]. Основное противоречие относится к вопросу о спиновых состояниях Co^{3+}-ионов в пирамидах. Из магнитных измерений следует практически однозначный вывод о промежуточно спиновом характере Co^{3+}-ионов в пирамидах слоистых кобальтитов. Однако измерения рентгеновских абсорбционных спектров для $GdBaCo_2O_{5.5}$ указывают на высокоспиновый характер Co^{3+}-ионов в пирамидах [7].

В настоящей работе мы сфокусировались на измерениях рентгеновских абсорбционных K-спектров кислорода двух кобальтитов: $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ (обозначенный как S1) и $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ (S2). Измерения выполнены при температурах 300 и 440 К, что соответственно ниже и выше температуры перехода металл–изолятор, составляющей для $EuBaCo_2O_{5.5}$ 360 К [8, 1]. Следует отметить, что спин-кроссовер имеет место в определенном

1)e-mail: udintseva_m@mail.ru

температурном диапазоне. Невозможно зафиксировать точную температуру изменения спинового состояния, а можно говорить только об изменении числа электронов на ионах кобальта со спиновым состоянием, отличным от исходного.

Поликристаллические образцы $EuBaCo_2O_{5+\delta}$, Sr_2CoO_3Cl и $EuCoO_3$ синтезированы твердофазным методом. Исходными компонентами для синтеза $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ были $EuBaCo_2O_{5+\delta}$, Eu_2O_3, $BaCO_3$ и Co_3O_4. Образцы подвергали ступенчатому отжигу в интервале температур 900 – 1150 °C с промежуточным диспергированием. По окончании синтеза образцы медленно охлаждали в печи (со скоростью 1°/мин). Абсолютное содержание кислорода определяли методом восстановления образцов в атмосфере водорода до исходных оксидов Eu_2O_3, BaO и металлического кобальта. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов устанавливали с помощью рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-2, Cr $K\alpha$-излучение) при комнатной температуре. Кислородный индекс образца $EuBaCo_2O_{5+\delta}$, охлаждаемого вместе с печью, составил 5.52 ± 0.02 ($EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$). Для получения образца $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ исходный порошок $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ был отожжен при температуре 530 °C в течение 6 ч с последующей закалкой на воздухе.

В соответствии с данными рентгенодифракционных исследований синтезированный образец $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ имеет орторомбическую структуру (пространственная группа $Pmmm$, # 47); параметры кристаллической ячейки этого соединения: $a = 3.880(1)$ Å, $b = 7.824(1)$ Å, $c = 7.539(7)$ Å. Образец $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ тетрагонален, пространственная группа P_4/mmm, # 123) и характеризуется параметрами $a = 3.902(6)$ Å и $c = 7.536(7)$ Å.

Образец Sr_2CoO_3Cl получен из $SrCO_3$, Co_3O_4 и $SrCl_2$ при температуре 830 °C в соответствии с данными работы [9]. Sr_2CoO_3Cl тетрагонален (пространственная группа P_4/nmm, # 129) с параметрами $a = 3.901(2)$ Å и $c = 14.341(3)$ Å.

Образец $EuCoO_3$ синтезирован из Eu_2O_3 и Co_3O_4 при ступенчатом отжиге в температурном интервале 900–1140 °C. Полученный образец орторомбический (пространственная группа $Pnma$, # 62), параметры образца $a = 5.372(1)$ Å, $b = 7.488(4)$ Å и $c = 5.259(6)$ Å.

Рентгеновские абсорбционные O K-спектры измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в режиме полного выхода фотоэлектронов. Измерения выполнены при комнатной температуре и температуре 440 K. Спектральные интенсивности нормированы на силу тока пучка электронов в накопительном кольце. Для исключения влияния загрязнений деталей спектрометра кислород-содержащими субстанциями O K-спектры изучаемых образцов нормированы на спектр кислорода от золотой фольги, измеренный в том же энергетическом интервале.

Зонная структура $EuBaCo_2O_{5.5}$ вычислена линеаризованным методом маффин-тин-орбиталей [10] в приближении локальной плотности с учетом локального кулоновского взаимодействия (LSDA + U) [11]. Аналогичный расчет для $GdBaCo_2O_{5.5}$ был проведен в работе [12]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке из 48 точек в неприводимой части зоны. В базисный набор были включены следующие электронные состояния: Co ($4s$, $4p$, $3d$), O ($2s$, $2p$, $3d$), Ba ($6s$, $6p$, $5d$) и Eu ($6s$, $6p$, $5d$, $4f$). Координаты атомов $EuBaCo_2O_{5.5}$ были взяты из [13]. Локальная энергия кулоновского отталкивания U и энергия внутриатомного обмена J_H были такими же, как в [12] – 7.00 и 0.99 эВ соответственно.

На рисунке 1 показаны рентгеновские абсорбционные O K-спектры образцов кобальтитов

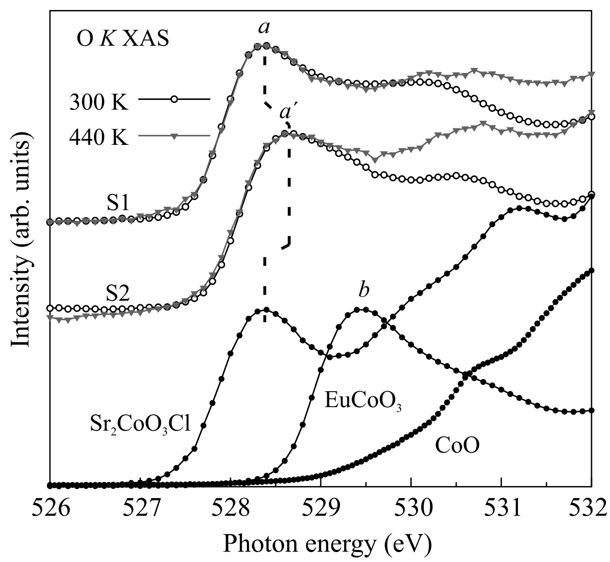

Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные O K-спектры $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ (S1) и $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ (S2), измеренные при комнатной температуре и при температуре около 440 K. Для сравнения приведены спектры эталонных соединений: Sr_2CoO_3Cl (HS-Co^{3+}-ионы в пирамидах), $EuCoO_3$ (LS-Co^{3+}-ионы в октаэдрах) и CoO (HS-Co^{2+}-ионы в октаэдрах)

$EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ (S1) и $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ (S2), измеренные при комнатной температуре и при 440 K – температуре, значительно выше, чем температура перехода металл–изолятор для $EuBaCo_2O_{5.5}$ (360 K [1]). Для сравнения приведены спектры эталонных соединений: Sr_2CoO_3Cl, $EuCoO_3$ и CoO. Рентгеновские абсорбционные O K-спектры возникают вследствие электронного перехода O $1s \rightarrow 2p$. Вследствие смешивания $3d$-состояний переходного элемента и $2p$-состояний кислорода в абсорбционном O K-спектре отображаются вакантные $3d$-состояния кобальта.

Соединение Sr_2CoO_3Cl имеет структуру Руддлесдена–Поппера [14]. Искаженные октаэдры CoO_5Cl из-за сравнительно больших расстояний Co–Cl (по сравнению с расстоянием Co–O) могут быть отнесены к квадратным пирамидам CoO_5 [14]. Высокоспиновый характер Co^{3+}-ионов в пирамидах Sr_2CoO_3Cl установлен по рентгеновским абсорбционным Co $L_{2,3}$- и O K-спектрам [15, 16, 7]. Следовательно, структура O K-спектра от 528 до 533 эВ обусловлена переходом электронов с внутренних O $1s$-орбиталей на O $2p$-орбитали, и низкоэнергетический пик a в спектре Sr_2CoO_3Cl следует приписать Co $3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}$-орбиталям, проявляющимся в O K-спектрах примешивания их к O $2p$-орбиталям. В октаэдрах кобальтите $EuCoO_3$ ионы Co^{3+}, согласно работе [15], находятся в низкоспиновом состоянии, поэтому первый максимум спектра O K-поглощения b должен отображать незанятые e_g-состояния $(3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2})$ [15, 16, 7]. Спектр CoO, отображающий высокоспиновые состояния ионов Co^{2+} в октаэдрах, занимает область энергий фотонов достаточно высоко относительно O K-края поглощения кобальтитов.

Пик a в спектре образца S1 совпадает по энергии с соответствующим пиком спектра Sr_2CoO_3Cl. Уменьшение содержания кислорода в кобальтитах (возрастание относительной доли пирамид CoO_5 по отношению к октаэдрам CoO_6) находит отклик в рентгеновских спектрах: максимум a' спектра образца S2 смещен в сторону высоких энергий примерно на 0.3 эВ относительно максимума a спектра образца S1. Подобный эффект — сдвиг максимума O K-спектра в высокоэнергетическую сторону с уменьшением содержания кислорода в кобальтитах – был обнаружен для системы $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ в работе [17] при изменении δ от 0.74 до 0.5 и в работе [18] (от $\delta = 0.802$ до $\delta = 0.432$) и был объяснен изменением степени гибридизации состояний Co–O [17].

Можно предположить, что сдвиг пика поглощения O K-спектра при уменьшении относительного содержания кислорода (появление ионов Co^{2+} и увеличение относительной доли структурных фрагментов CoO_5) связан с изменением положения дна полосы проводимости кобальтитов. Из оптических экспериментов для кобальтита $EuBaCo_2O_{5.5}$ найдена энергетическая щель 0.05 эВ [19]. Для родственных кобальтитов $PrBaCo_2O_{5.5}$, и $GdBaCo_2O_{5.5}$ из оптических экспериментов, найдены размеры щелей 0.26 эВ соответственно для [12]. Авторы работы [12] считают, что различие в величинах щели обусловлено разным качеством монокристаллов, применяемых в эксперименте. С учетом величины энергетической щели $E_{\text{gap}} \simeq 0.05$ эВ и сдвига максимума a' O K-спектра $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$ относительно максимума a в спектра $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ на 0.30 эВ можно полагать, что энергетическая щель в дефектных по кислороду кобальтитах возрастает: для $EuBaCo_2O_{5.25}$ $E_{\text{gap}} \simeq \simeq 0.35 \pm 0.05$ эВ.

Обратимся теперь к температурным эффектам в спектрах поглощения. В работе [7] найдено, что O K-спектр кислорода $GdBaCo_2O_{5.5}$ с ростом температуры от 300 до 400 K незначительно меняется: сдвигается в область низких энергий примерно на 0.1 эВ. В наших экспериментах температурные изменения спектров образцов S1 и S2, как следует из рис. 1, отсутствуют. Это означает, что практически нет изменений спиновых состояний ионов кобальта. Это и не удивительно, поскольку лишь малая доля ионов Co^{3+} вовлечена в спиновый переход в этой температурной области, и изменения спиновых состояний ионов слишком малы, чтобы их можно было бы зафиксировать экспериментально с помощью спектров. Отметим, что имеет место и различие спиновых состояний ионов кобальта в $PrCoO_3$ и $EuCoO_3$ — в системах, к которых Co^{3+}-ионы находятся в кислородных октаэдрах CoO_6. Ионы кобальта Co^{3+} в $PrCoO_3$ при комнатной температуре находятся в высокоскпиновом состоянии [20], в то время как в $EuCoO_3$ Co^{3+}-ионы имеют низкоспиновый характер [15].

Для интерпретации экспериментальных результатов воспользуемся первопринципными расчетами электронной плотности состояний. На рисунке 2 показаны парциальные Co $3d$- и O $2p$-плотности электронных состояний для октаэдров и пирамид $EuBaCo_2O_{5.5}$. Величина энергетической щели согласно расчету составляет 0.04 эВ. Отметим, что в работе [12] для родственного кобальтита $GdBaCo_2O_{5.5}$ величина щели, оцененная из расчетов LDA+U, равна 0.24 эВ. Вблизи дна зоны проводимости (незанятых электронных состояний) находятся главным образом смешанные O $2p$– Co $3d$ состояния пирамид. Вклад состояний октаэдров незначителен. Величина магнитного спинового момента ионов кобальта в пирамидах, определенная из расчета плотности состояний, составляет 2.3 μ_B. Это близко к ожидаемой

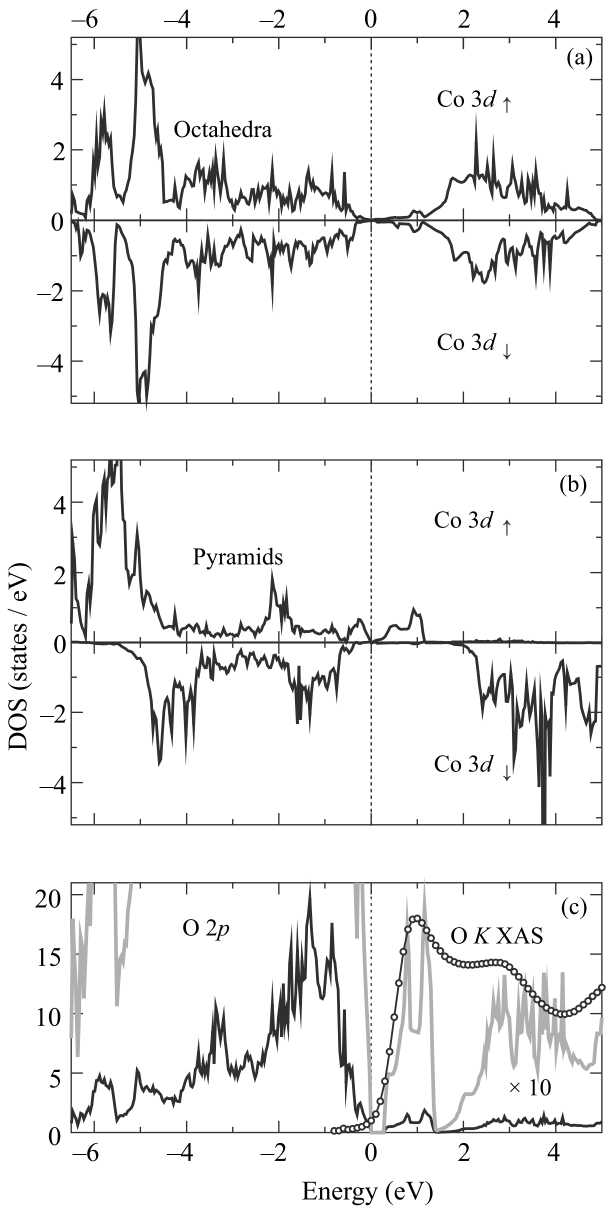

Рис. 2. Парциальные Co $3d$- и O $2p$-плотности электронных состояний $EuBaCo_2O_{5.5}$. $Co3d_{\uparrow}$ и $Co3d_{\downarrow}$ показывают плотности состояний для различной ориентации спинов и приведены для октаэдров и пирамид. Для сравнения приведен экспериментальный O K-спектр $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$, измеренный при комнатной температуре. Спектр построен в общей энергетической шкале после подгонки по энергии максимумов спектра и плотности вакантных O $2p$-состояний

величине $2.0\,\mu_B$ для высокоспинового состояния системы Co^{3+}-ионов. В октаэдрах магнитный момент равен нулю, что означает низкоспиновое состояние.

Таким образом, с помощью рентгеновских абсорбционных K-спектров кислорода исследованы электронные состояния ионов кобальта в кобальтитах $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$ и $EuBaCo_2O_{5.24\pm0.02}$. Измерения выполнены при температурах 300 и 440 K, что соответственно ниже и выше температуры перехода металл–изолятор. Замещение части ионов Co^{3+} ионами Co^{2+} при уменьшении содержания кислорода в химической формуле кобальтита и, следовательно, увеличение относительной доли CoO_5-пирамид по отношению к числу CoO_6-октаэдров, как найдено из спектров, сопровождается возрастанием величины энергетической щели примерно на 0.3 эВ. Влияние температуры на спектры практически отсутствует. Линеаризованным методом маффин-тин-орбиталей в приближении локальной плотности с учетом локального кулоновского взаимодействия рассчитана зонная структура $EuBaCo_2O_{5.5}$. Найдено, что в CoO_6-октаэдрах $EuBaCo_2O_{5.5}$ реализуется низкоспиновое состояние Co^{3+}-ионов, в то время как для ионов кобальта в пирамидах характерно высокоспиновое состояние.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы "Электрон", # АААА-А18-118020190098-5 и "Спин", # АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 20-02-00461. Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двухсторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY". М. С. Удинцева благодарит ИФМ УрО РАН за финансовую поддержку в рамках проекта М 8-21.

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
2. V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvin, and S. V. Gavrilov, Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
3. S. Roy, I. S. Dubenko, M. Khan, E. M. Condon, J. Craig, N. Ali, W. Liu, and B. S. Mitchell, Phys. Rev. B **71**, 024419 (2005).
4. E.-L. Rautama and M. Karppinen, J. Solid State Chem. **183**, 1102 (2010).
5. S. V. Naumov, V. I. Voronin, I. F. Berger, M. S. Udintseva, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Telegin, and V. R. Galakhov, J. Alloys Compd. **817**, 152775 (2020).
6. В. Р. Галахов, Физика металлов и металловедение **10**, 91 (2021).
7. Z. Hu, H. Wu, T. C. Koethe, S. N. Barilo et al. (Collaboration), New J. Physics **14**, 123025 (2012).
8. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
9. S. M. Loureiro, C. Felser, Q. Huang, and R. J. Cava, Chem. Mater. **12**, 3181 (2000).

10. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
11. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
12. А. А. Махнев, Л. В. Номерованная, С. В. Стрельцов, В. И. Анисимов, С. Н. Барило, С. В. Ширяев, Физика твердого тела **51**, 493 (2009).
13. Z. Shi, T. Xia, F. Meng, J. Wang, J. Lian, H. Zhao, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, and J. Meng, Fuel Cells **14**, 979 (2014).
14. N. McGlothlin, D. Ho, and R. J. Cava, Mater. Res. Bull. **35**, 1035 (2000).
15. Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **92**, 207402 (2004).
16. C. F. Chang, Z. Hu, H. Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz, A. Tanaka, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **102**, 116401 (2009).
17. P. Miao, X. Lin, S. Lee, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, T. Ueno, N. Inami, K. Ono, Y. Wang, and T. Kamiyama, Phys. Rev. B **95**, 125123 (2017).
18. E. Marelli, J. Gazquez, E. Poghosyan, E. Müller, D. J. Gawryluk, E. Pomjakushina, D. Sheptyakov, C. Piamonteze, D. Aegerter, T. J. Schmidt, M. Medarde, and E. Fabbri, Angewandte Chemie International Edition **60**, 14609 (2021).
19. А. А. Махнев, Л. В. Номерованная, А. О. Ташлыков, С. Н. Барило, С. В. Ширяев, Физика твердого тела **49**, 849 (2007).
20. Y. Ren, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. D. Jorgensen, S. Short, H. Kim, T. Proffen, S. Chang, and R. J. McQueeney, Phys. Rev. B **84**, 214409 (2011).