

Температурная эволюция спинового состояния иона Co^{3+} в кобальтатах $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$)

Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел, С. Г. Овчинников⁺¹, Ю. Г. Пашкевич

Донецкий физико-технический институт им. Галкина НАНУ, 83114 Донецк, Украина

⁺Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 марта 2014 г.

С использованием температурных зависимостей магнитной восприимчивости и метода модифицированной теории кристаллического поля изучено изменение спинового состояния ионов Co^{3+} в соединениях LaCoO_3 и GdCoO_3 . Показано, что спиновая подсистема иона Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 претерпевает переход спин-кроссоверного типа высокий спин ($S = 2$)–низкий спин ($S = 0$) без участия состояний с промежуточным спином ($S = 1$).

DOI: 10.7868/S0370274X14080116

1. Введение. Редкоземельные кобальтиты $R\text{CoO}_3$ (где R – редкоземельные элементы) со структурой перовскита относятся к большому классу соединений с сильными электронными корреляциями (СЭК) и конкуренцией различных спиновых состояний [1]. Тесное взаимодействие структурных и спиновых степеней свободы позволяет с помощью температуры, давления, света и магнитного поля не только управлять спиновой и магнитной подсистемами, но и изменять транспортные свойства $R\text{CoO}_3$. Например, необычное поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости [2, 3] позволило предположить, что LaCoO_3 претерпевает два фазовых перехода, один из которых связан с изменением спинового состояния иона Co^{3+} , а второй – с изменением свойств транспортной системы (переход металл–диэлектрик). Природа и характер спинового перехода до сих пор остаются предметом дискуссий, так как электронная конфигурация трехвалентного кобальта ($3d^6$) предполагает наличие трех спиновых состояний: низкоспинового LS ($S = 0$), состояния с промежуточным спином IS ($S = 1$) и высокоспинового HS состояния ($S = 2$). С одной стороны, до конца не ясно, является ли спиновый переход классическим спин-кроссовером типа $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$ [4] или имеет более сложный сценарий, в который вовлечено состояние с промежуточным спином, $\text{LS} \leftrightarrow \text{IS} \leftrightarrow \text{HS}$ [5]. С другой стороны, все еще актуален вопрос о природе спинового перехода. Является ли этот переход результатом температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым

состояниям, либо под действием температуры перестраивается система энергетических уровней, так что основное и возбужденные спиновые состояния меняются местами? Возможно ли, что в момент перехода одновременно работают оба фактора?

Целью данной работы является исследование характера и природы спиновых переходов, возникающих под действием температуры в соединениях $R\text{CoO}_3$ с $R = \text{La}, \text{Gd}$. Для расчетов и дальнейшего анализа использованы кристаллографические данные для LaCoO_3 [6] и GdCoO_3 [7], а также расчетная полуэмпирическая теория модифицированного кристаллического поля (МТКП), подробно изложенная в [8]. Основные положения МТКП можно сформулировать следующим образом.

1. Аналогично классической ТКП кристаллический потенциал создается зарядами электронов и ядер, окружающих парамагнитный ион и образующих координационный комплекс.

2. Все расчеты проводятся в рамках одноконфигурационного приближения. При этом набор базисных функций, отвечающих определенной электронной конфигурации, включает конечное число ортонормированных антисимметричных многоэлектронных функций.

3. Многоэлектронные функции строятся из одноэлектронных водородоподобных функций с эффективным зарядом ядра Z_{eff} в качестве варьируемого параметра.

4. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера собственные функции, на которых строится решение, параметрически зависят от координат и зарядов лигандов.

¹)e-mail: sgo@iph.krasn.ru

5. Учитываются релятивистское спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с внешним магнитным полем.

2. Анализ искажений и расчет энергии и магнитной восприимчивости. Кристаллографическая структура соединений $R\text{CoO}_3$ с $R = \text{La}, \text{Gd}$ хорошо известна [9]. Здесь мы отметим только, что ионы Co^{3+} находятся в одной кристаллографической позиции. Они помещены в искаженные кислородные октаэдры, параметры которых (углы и длины связей кобальт–кислород) изменяются при повышении температуры. Температурные зависимости наиболее существенных октаэдрических искажений, классифицированных с помощью аппарата нормальных координат [10], представлены на рис. 1.

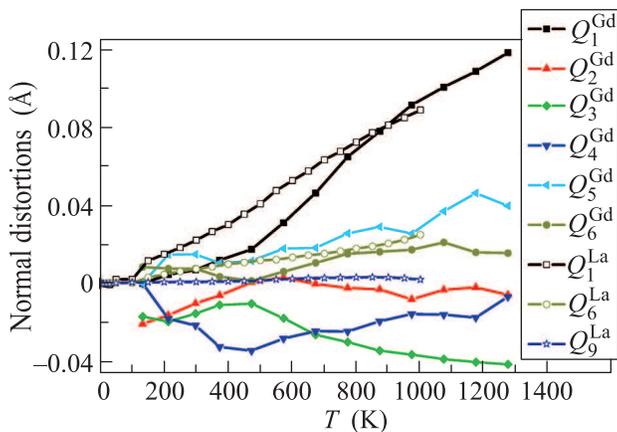


Рис. 1. Температурные зависимости искажений $Q_i^{\text{La(Gd)}}(T)$ октаэдрического кислородного комплекса с ионом Co^{3+} в соединениях LaCoO_3 и GdCoO_3 . По оси ординат отложены смещения лигандов $\Delta\xi_j$ ($\xi = x, y, z; j = 1, 2, \dots, N; N$ – число лигандов в координационном комплексе). Нормальные смещения Q_α ($\alpha = 1, 2, \dots, 3N - 3$) являются линейными комбинациями $\Delta\xi_j$ [10]

Кобальтит LaCoO_3 . Очевидно, что в LaCoO_3 наиболее значимым является однородное расширение, описываемое нормальной координатой Q_1^{La} (так называемая *breathing-mode*, дышащая мода) (рис. 1). С ростом температуры Q_1^{La} увеличивается, т. е. увеличивается объем координационного комплекса. На кривой $Q_1^{\text{La}}(T)$ для LaCoO_3 (рис. 1a) имеются особенности в окрестности температур 100 и 550 К. Характерно, что именно при этих температурах наблюдаются аномалии в поведении магнитной восприимчивости при изменении температуры [2, 3] (рис. 2). Отметим также, что остальные искажения хотя и присутствуют в комплексе, но слабо изменяются с температурой и не оказывают решающего влияния

на температурную эволюцию спиновой подсистемы LaCoO_3 .

Используя структурные данные и методику расчета магнитных характеристик соединения, изложенную в [11], мы рассчитали свободную энергию, намагниченность и магнитную восприимчивость для кобальтовой подсистемы LaCoO_3 в зависимости от температуры и эффективного заряда ядра ионов кобальта $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}$. (Отметим, что в отличие от традиционной теории кристаллического поля, которая оперирует величиной эффективного заряда ядра *свободного иона* $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}}$, МТКП использует эффективный заряд ядра иона, помещенного в *кристаллическое поле*, $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}} = Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} - \sigma^{\text{CF}}$ (где σ^{CF} – величина дополнительного экранирования, связанного с кристаллическим полем). Поскольку σ^{CF} зависит от природы, расположения и числа лигандов координационного комплекса, $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}}$ есть величина переменная и также зависящая от свойств кристаллического поля.) В МТКП параметр Z_{eff} является управляющим и, вообще говоря, неизвестным, поскольку он зависит от свойств конкретной кристаллической матрицы и, следовательно, от температурной эволюции параметров координационного комплекса. Для его определения в рамках МТКП необходимы дополнительные экспериментальные данные. В некоторых случаях в качестве такого экспериментального материала могут выступать величины g -факторов, полученные с помощью ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) спектроскопии [12].

На рис. 2a представлены экспериментальная и расчетная температурные зависимости магнитной восприимчивости. Видно, что расчетная кривая находится в хорошем согласии с экспериментальной вплоть до температуры ~ 550 К. Расхождение при более высоких температурах может быть связано с тем, что в этом диапазоне температур соединение переходит в металлическую фазу [13], которая находится вне пределов применимости МТКП.

На рис. 2b показана температурная эволюция шести нижних уровней энергии иона Co^{3+} . В окрестности точки 550 К низкоспиновое состояние сменяется высокоспиновым. В результате реализуется спиновый переход типа $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$. Очевидно, что при $T \leq 200$ К энергии возбужденных уровней $\Delta E \geq 200$ К, т. е. в этом температурном диапазоне возбужденные уровни, отвечающие высокоспиновому состоянию, вообще не заселены или заселены слабо. Таким образом, ион Co^{3+} находится в немагнитном состоянии с $S = 0$. При температурах выше 200 К энергии возбужденных уровней сравнимы с kT . Это обеспечивает возможность их температурного заселения.

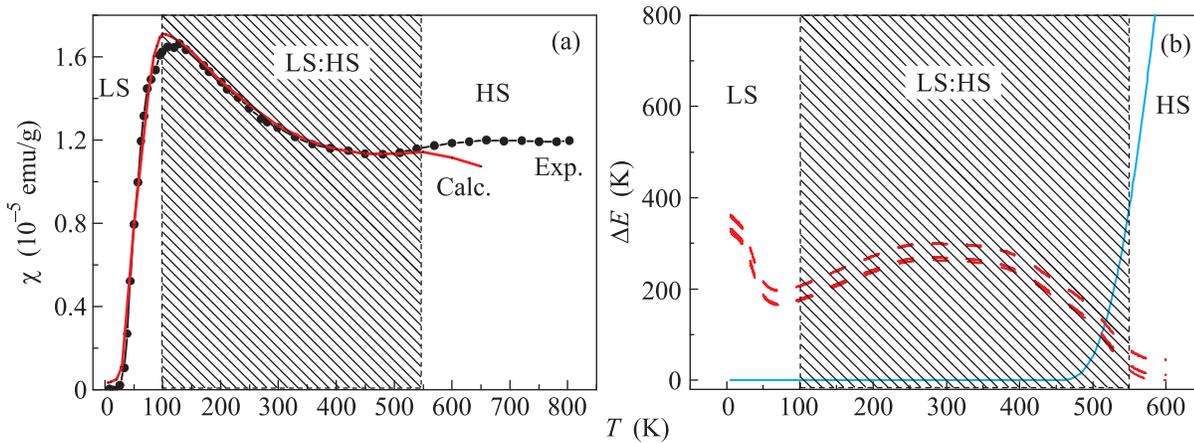


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Температурная зависимость магнитной восприимчивости. Расчетная кривая обозначена линией, экспериментальная – кружками. (б) – Температурные зависимости первых шести энергетических уровней спектра иона Co^{3+} в $LaCoO_3$. Сплошная синяя кривая отвечает спину $S = 0$, штриховые красные – спину $S = 2$. Энергия основного состояния принята за нуль

Следовательно, хотя в этой области основной вклад в восприимчивость и дают возбужденные высокоспиновые состояния (заштрихованная область на рис. 2), основным состоянием по-прежнему остается низкоспиновое. Наконец, при температурах $T \geq 550$ K происходит спин-кроссоверный переход. Основное состояние становится магнитным со спином $S = 2$.

Заметим, что состояния с промежуточным спином имеют более высокую энергию и располагаются значительно выше по энергии. Этот вывод подтверждается результатами расчетов спиновых щелей, приведенными на рис. 3. Здесь спиновая щель

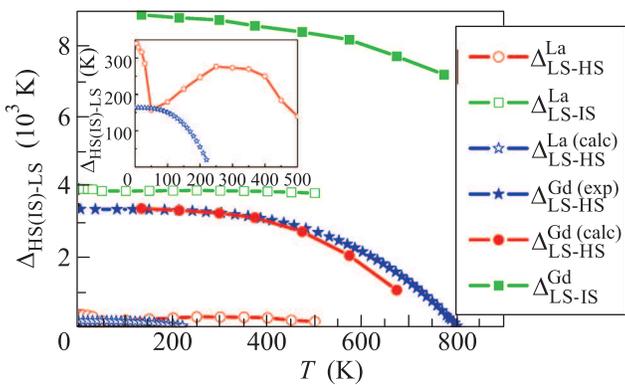


Рис. 3. Зависимости спиновых щелей $\Delta_{HS(IS)-LS}(T) = E_{HS(IS)} - E_{LS}$ от температуры для соединений $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$

определена как разность между уровнями энергий с двумя разными спиновыми состояниями. Видно, что спиновая щель $\Delta_{IS-LS}^{La}(T) = E_{IS} - E_{LS}$ в исследуемом интервале температур значительно превышает

$\Delta_{HS-LS}^{La}(T) = E_{HS} - E_{LS}$. Следовательно, состояния с промежуточным спином практически не влияют на характер спинового перехода.

Кроме того, расчеты показали (см. вставку к рис. 3), что температурная зависимость спиновой щели $\Delta_{HS-LS}^{La}(T)$ в отличие от $\Delta_{HS-LS}^{Gd}(T)$ [7] ведет себя немонотонно, а величины $\Delta_{HS-LS}^{La}(T)$ значительно отличаются от оценки, сделанной в работе [14].

Для анализа эволюции спиновой подсистемы октаэдрического комплекса $[CoO_6]$, который является основной структурной единицей соединения $LaCoO_3$, была построена диаграмма спиновых состояний (спиновая диаграмма) (рис. 4). Техника построения спи-

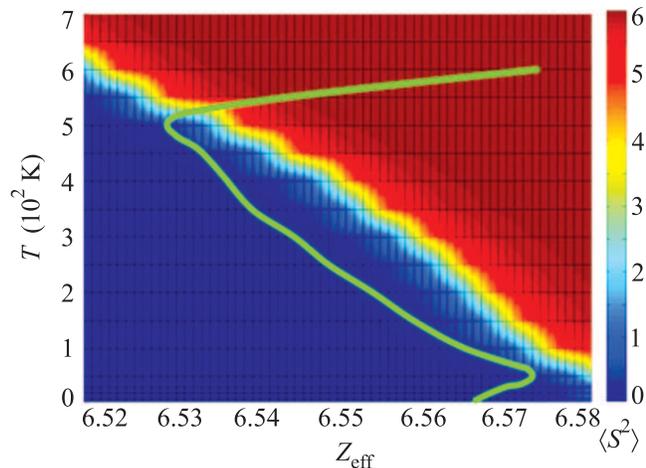


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спиновая диаграмма иона Co^{3+} в $LaCoO_3$. Зеленая кривая – температурная зависимость эффективного заряда $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$

новых диаграмм подробно изложена в работе [15]. С учетом температурных зависимостей кристалло-

графических данных соединения LaCoO_3 спиновая диаграмма представляет собой поверхность среднего квадрата спина парамагнитного иона $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$, построенную на плоскости параметров температура – эффективный заряд ядра иона кобальта. Видно, что в исследуемых диапазонах температур для $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}$ основное состояние может быть только низко- и высокоспиновым. Области состояний, отвечающие промежуточному спину, не реализуются, поскольку тригональные искажения Q_{4-} , Q_{5-} и Q_{6-} -типов, имеющиеся в системе (см. рис. 1), на порядок меньше величин, которые могут стабилизировать состояния со спином $S = 1$ [8]. На рис. 4 имеется узкая область, которая выглядит как область состояний с промежуточным спином. В данном случае это связано с эффектами визуализации результатов счета. На самом деле в данной переходной области вес состояний с промежуточным спином так же мал, как и на всей диаграмме. Сопоставляя результаты расчета $\chi(T, Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}})$ и экспериментальную кривую $\chi_{\text{exp}}(T)$ (рис. 2а), мы восстановили температурную зависимость $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$ (отмечена зеленым цветом на рис. 4), т.е. траекторию изменения состояния спиновой подсистемы иона Co^{3+} .

Нетривиальное поведение кривой $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$ на рис. 4 объясняет необычный “затяжной” спиновый переход, наблюдающийся в LaCoO_3 . Резкое изменение направления кривой вблизи температуры 50 К, последующий длительный ход вдоль границы и, наконец, еще один резкий поворот в окрестности 500 К в сторону высокоспинового состояния приводят к реализации спинового перехода $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$. Таким образом, предположение о том, что переход в LaCoO_3 протекает с вовлечением состояний с промежуточным спином, является неоправданным.

В заключение заметим, что величина эффективного заряда ядра иона Co^{3+} , помещенного в кристаллическую матрицу LaCoO_3 , понижается приблизительно на 20 % по сравнению со значением эффективного заряда ядра свободного трехвалентного кобальта ($Z_{\text{eff}}^{\text{FI}}(\text{Co}^{3+}) = 8.3$) [16]. При этом в температурном диапазоне от 0 до 1000 К значение эффективного заряда ядра изменяется в пределах от 6.53 до 6.57. Другими словами, температурные деформации октаэдрического комплекса приводят к понижению $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$ менее чем на 1%. Несмотря на это, температурно-индуцированное изменение $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$ приводит к существенной перестройке уровней энергии, сопровождающейся сменой основного спинового состояния.

Кобальтит GdCoO_3 . Для сравнения условий реализации спинового перехода в LaCoO_3 и GdCoO_3

мы рассчитали диаграмму спиновых состояний иона Co^{3+} в октаэдрическом комплексе $[\text{CoO}_6]$, который является основной структурной единицей соединения GdCoO_3 (рис. 4). Здесь координационный комплекс $[\text{CoO}_6]$ искажен сильнее, чем в LaCoO_3 (см. рис. 1): в нем присутствуют искажения янтеллеровского типа (Q_2^{Gd} и Q_3^{Gd}), а искажения тригонального типа (Q_4^{Gd} , Q_5^{Gd} и Q_6^{Gd}) играют более существенную роль. Оба вида искажений могут способствовать реализации состояний с промежуточным спином при условии, что смещения лигандов достигают 0.2 Å. В действительности же смещения лигандов не превышают 0.04 Å. Поэтому состояния, отвечающие промежуточному спину (см. рис. 3), как и в случае LaCoO_3 , не оказывают влияния на характер перехода. Резкий рост $Q_1^{\text{Gd}}(T)$ для GdCoO_3 (см. рис. 1б) в диапазоне температур 300–700 К отвечает росту обратной магнитной восприимчивости [7].

На спиновой диаграмме на рис. 5 зеленым цветом отмечена траектория изменения спинового состоя-

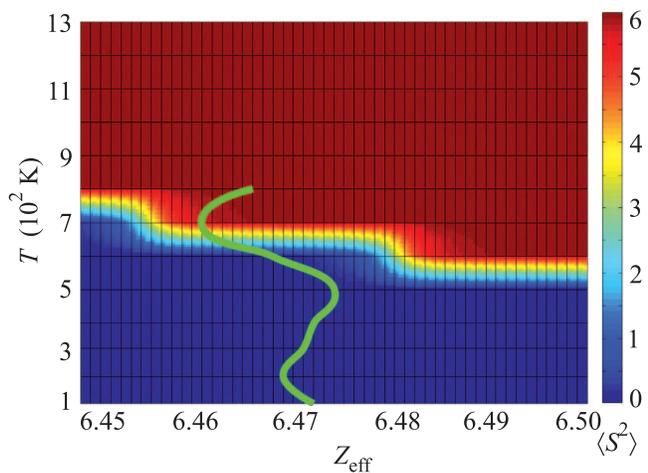


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спиновая диаграмма иона Co^{3+} в GdCoO_3 . Зеленая кривая – температурная зависимость эффективного заряда $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$

ния под действием температуры. Видно, что несмотря на немонотонное поведение, в диапазоне температур 100–800 К вариация эффективного заряда ядра не превышает 0.2%, а спиновый переход в GdCoO_3 реализуется в температурном диапазоне 650–700 К.

3. Выводы. В настоящей работе на основе температурных зависимостей магнитной восприимчивости, рентгеноструктурных данных, полученных в широком температурном интервале, а также метода модифицированной теории кристаллического поля была исследована температурная эволюция спинового состояния ионов Co^{3+} в соединениях LaCoO_3

и GdCoO_3 . Описаны сценарии температурного поведения спиновых подсистем ионов Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 .

Обнаружено, что в LaCoO_3 до 150 К ион Co^{3+} находится в состоянии со спином $S = 0$, выше 550 К – в состоянии со спином $S = 2$. В промежутке $150 \leq T \leq 550$ К магнитная восприимчивость формируется температурным заселением возбужденных высокоспиновых состояний. Переход однозначно определяется двумя спиновыми состояниями: $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$.

В GdCoO_3 кобальтовая подсистема находится в состоянии со спином $S = 0$. Уровни, соответствующие высокоспиновому состоянию, заселяются только в окрестности температур 650–700 К. При этом имеет место перестройка энергетической системы, в результате которой происходит спиновый переход.

В заключение можно сделать следующий обобщающий вывод. Температурно-индуцированные спиновые переходы всегда протекают за счет совместного действия двух факторов: температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, и перестройки системы энергетических уровней, в результате которой основное и возбужденные спиновые состояния меняются местами. Эта перестройка вызвана тепловым расширением решетки, которое играет роль отрицательного давления.

В обоих случаях спиновое состояние с промежуточным спином не участвует в формировании магнитных свойств кристалла, поскольку во всем исследуемом температурном интервале его энергии находятся значительно выше высокоспиновых и низкоспиновых состояний.

Авторы благодарят российско-украинский грант # 27-02-12, целевую комплексную программу фундаментальных исследований НАН Украины 91/14-Н, а также проекты НШ-2886.2014.2, 216 Президиума РАН и РФФИ (грант # 13-02-00358) за финансовую поддержку.

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Ерёмин, Н. В. Казак, УФН **179**, 8 (2009).
2. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. R. Rao, and C. N. R. Rao, Phys. Rev. B **6**, 1021 (1972).
3. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **66**, 020402 (2002).
4. J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
5. R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate, Phys. Rev. B **51**(11), 501 (1995).
6. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
7. 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).
8. K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Yu. Babkin, S. M. Orel, S. G. Ovchinnikov, and Yu. G. Pashkevich, J. Phys. Chem. A **115**(46), 13596 (2011).
9. G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, J. Sol. State Chem. **61**, 301 (1986).
10. I. B. Bersuker, in *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds. Introduction to the Theory*, ed. by I. B. Bersuker, Wiley, N.Y. (1996).
11. О. В. Горостаева, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ **39**(4), 442 (2013).
12. Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, В. Ф. Мещеряков, Опт. и Спектр. **112**(2), 206 (2012).
13. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
14. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, and T. T. M. Palstra, Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
15. Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ **38**(10), 1175 (2012).
16. Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, Опт. и Спектр. **107**(1), 13 (2009).