

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ШОТТКИ И МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ $p$ -ЭЛЕКТРОНОВ КИСЛОРОДА В ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$

Ю. С. Орлов <sup>a,b\*</sup>, В. А. Дудников <sup>a</sup>, М. С. Платунов <sup>a</sup>, М. В. Горев <sup>a</sup>,  
Д. А. Великанов <sup>a</sup>, Н. В. Казак <sup>a</sup>, С. Ю. Гаврилкин <sup>c</sup>, Л. А. Соловьёв <sup>d</sup>,  
А. А. Велигжанин <sup>e</sup>, С. Н. Верещагин <sup>d</sup>, С. Г. Овчинников <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>d</sup> Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>e</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 июня 2017 г.

Приведены результаты измерений спектров рентгеновского поглощения (XANES) на  $K$ -крае Co и  $L_3$ -крае Gd в поликристаллических редкоземельных оксидах  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  с упорядоченным и разупорядоченным распределением катионов  $Gd^{3+}$  и  $Sr^{2+}$  по  $A$ -позициям кристаллической решетки. Измерения спектров XANES не обнаружили заметного смещения края поглощения с ростом концентрации Sr по сравнению с родительским составом  $GdCoO_3$ . Измерение температурной зависимости теплоемкости поликристаллических упорядоченных и разупорядоченных образцов, так же как и монокристаллического упорядоченного  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ , показало наличие двух аномалий Шоттки. Наблюдаемые аномалии связываются с высокоспиновым состоянием ионов кобальта  $Co^{3+}$  в пирамидальном окружении, обусловленном дефицитом по кислороду, и магнитным состоянием  $p$ -электронов кислорода, обусловленным рождением дырки в  $2p$ -состоянии в результате легирования. Отсутствие заметного смещения края поглощения и существование двух аномалий Шоттки служат подтверждениями неизменности зарядового состояния кобальта в исследуемых соединениях.

DOI: 10.7868/S0044451018020086

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные оксиды кобальта  $RCoO_3$  (где R — редкоземельный ион), легированные двухвалентными щелочноземельными металлами, представляют класс материалов с уникальными физическими свойствами [1]. Так же как и сверхпроводящие купраты  $La_2CuO_4$  и манганиты  $RMnO_3$ , они относятся к классу систем с сильными электронными

корреляциями и в недопированном состоянии являются диэлектриками. В то же время у кобальтитов есть своя особенность, обусловленная конкуренцией различных спиновых состояний иона  $Co^{3+}$ . Заполнение электронной  $d^6$ -оболочки иона  $Co^{3+}$  не подчиняется правилу Хунда, и вместо высокоспинового (HS) состояния со спином  $S = 2$  основным является низкоспиновый терм (LS) с  $S = 0$ . Легирование является фундаментальным способом контроля многих физических свойств сложных оксидов, и в зависимости от природы основного незамещенного состояния влияние на электронную структуру может силь-

\* E-mail: jso.krasn@mail.ru

но зависеть от баланса между одноузельной энергией взаимодействия и энергией переноса заряда [2,3]. Так, например, в режиме диэлектрика Мотта – Хаббарда допирование напрямую изменяет валентное состояние ионов переходного металла (случай манганитов), в то время как в режиме диэлектриков с переносом заряда приводит к появлению носителей заряда в кислородной подрешетке (случай купратов). По всей видимости, кобальтиты относятся к переходной или кроссоверной области между этими двумя предельными случаями. Более детальное понимание формирования этой кроссоверной области, в конечном счете, даст ответ на вопрос о том, почему сложные оксиды кобальта проявляют столь необычные магнитные и электронные свойства, интересующий исследователей вот уже на протяжении нескольких десятков лет [4].

Как и в манганитах, дырочное допирование в кобальтитах приводит к проводимости и установлению магнитного порядка. Традиционная точка зрения на возникновение ферромагнетизма заключается в изменении зарядового состояния ионов кобальта, приводящем к обменному взаимодействию между разновалентными ионами в рамках модели «двойного обмена». Замещение части редкоземельных ионов ионами щелочноземельного металла вызывает появление локализованных дырок. В этом случае свойства системы рассматриваются в рамках состояния смешанной валентности ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  и с ростом концентрации легирования доля ионов  $\text{Co}^{4+}$  монотонно растет [5–7].

Тем не менее существуют и другие точки зрения на валентность кобальта в этих соединениях. В работе [8] на примере соединения  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  показано, что в результате синтеза при нормальном давлении кислорода удаление каждого кислородного иона понижает локальную координацию ионов переходного металла от октаэдрической до пирамидальной, не изменяя валентности кобальта. Уже при низкой температуре ионы  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидальном окружении находятся в магнитном состоянии. В работе [9] мы исследовали замещенные кобальтиты на примере монокристалла  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$ . Анализ спектров рентгеновского поглощения XANES на краях ионов Co и Gd не подтвердил предположение о появлении ионов  $\text{Co}^{4+}$  при дырочном допировании и говорит о более сложной природе дырочных состояний на потолке валентной зоны, сформированной гибридованными  $p$ -состояниями кислорода и  $3d$ -состояниями кобальта.

В настоящей работе были измерены спектры рентгеновского поглощения XANES на  $K$ -крае Co

и  $L_3$ -крае Gd в керамических редкоземельных оксидах  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  с упорядоченным и разупорядоченным распределениями катионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  по  $A$ -позициям кристаллической решетки и температурная зависимость теплоемкости  $C_P$  этих образцов и упорядоченного монокристаллического  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$ . Спектры XANES имеют те же особенности, что и для монокристалла, а низкотемпературная часть теплоемкости содержит две аномалии Шоттки. Наблюдаемые аномалии мы связываем с HS-состоянием ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидальном окружении, обусловленном дефицитом по кислороду, и магнитным состоянием  $p$ -электронов кислорода, обусловленным рождением дырки в  $2p$ -состоянии в результате легирования.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  были получены по стандартной керамической технологии из стехиометрических количеств  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (чистота 99.9%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.7%) и  $\text{SrCO}_3$  (99%) путем тщательного смешивания в яшмовой ступке с этанолом, последующего отжига полученной смеси на воздухе при температуре 1473 К в течение 12 ч. Спрессованные таблетки отжигались в тех же условиях 16 ч. Упорядоченные по  $A$ -позициям образцы (GSC-ord) были получены путем охлаждения до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин, разупорядоченные (GSC-dis) — охлаждением от температуры синтеза до комнатной со скоростью 100 град/с. Для получения максимальной кислородной нестехиометрии отжиг на воздухе при  $T = 773$  К не проводился.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы были выполнены с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO ( $\text{CoK}_\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $140^\circ$ , съемка при высокой температуре осуществлялась в высокотемпературной камере AntonPaar НТК 1200N. Обработка результатов проведена с применением полнопрофильного анализа поликристаллических веществ по методу Ритвельда [10] и методу минимизации производной разности [11].

Содержание кислорода в образцах  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  установлено из убыли массы образца при его восстановлении водородом по методике [12], погрешность определения нестехиометрии  $\delta$  составляла  $\pm 0.01$ , результаты приведены в таблице.

**Таблица.** Обозначение, решетка и нестехиометрия ( $\delta$ ) поликристаллических образцов  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  (298 К)

Состав	Состояние	Обозначение	Решетка	$\delta$
$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$	упорядоченный	GSC-ord	тетрагональная	0.22
	разупорядоченный	GSC-dis	кубическая	0.36

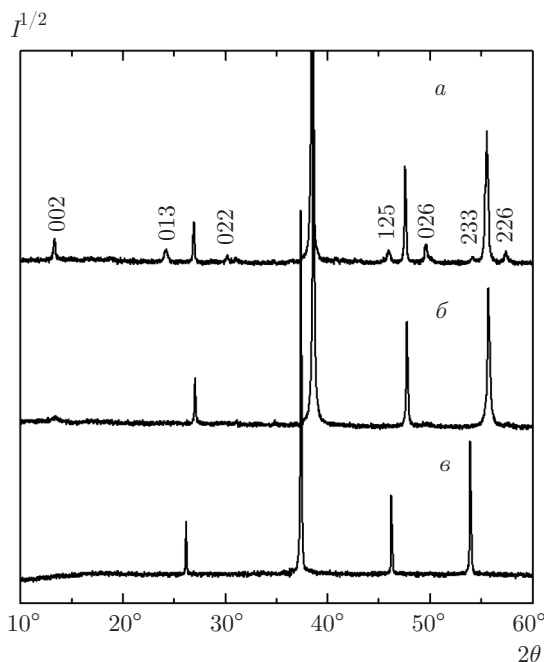
Измерение спектров рентгеновского поглощения в ближней (XANES) и протяженной (EXAFS) областях были выполнены на  $K$ -крае Co и  $L_3$ -крае Gd в  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  на станции СТМ (К1.3б), НИЦ «Курчатовский институт». Спектры поглощения записывались в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве монохроматора был использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение  $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Шаг сканирования в области XANES составлял порядка 0.4 эВ, время накопления сигнала — 4 с на точку.

Измерение теплоемкости проводилось на установке PPM-9 Quantum Design (USA), оснащенной специальным модулем для данного типа измерений, в центре коллективного пользования Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.

Измерения намагниченности проводились на СКВИД-магнитометре марки MPMS-XL Quantum Design.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

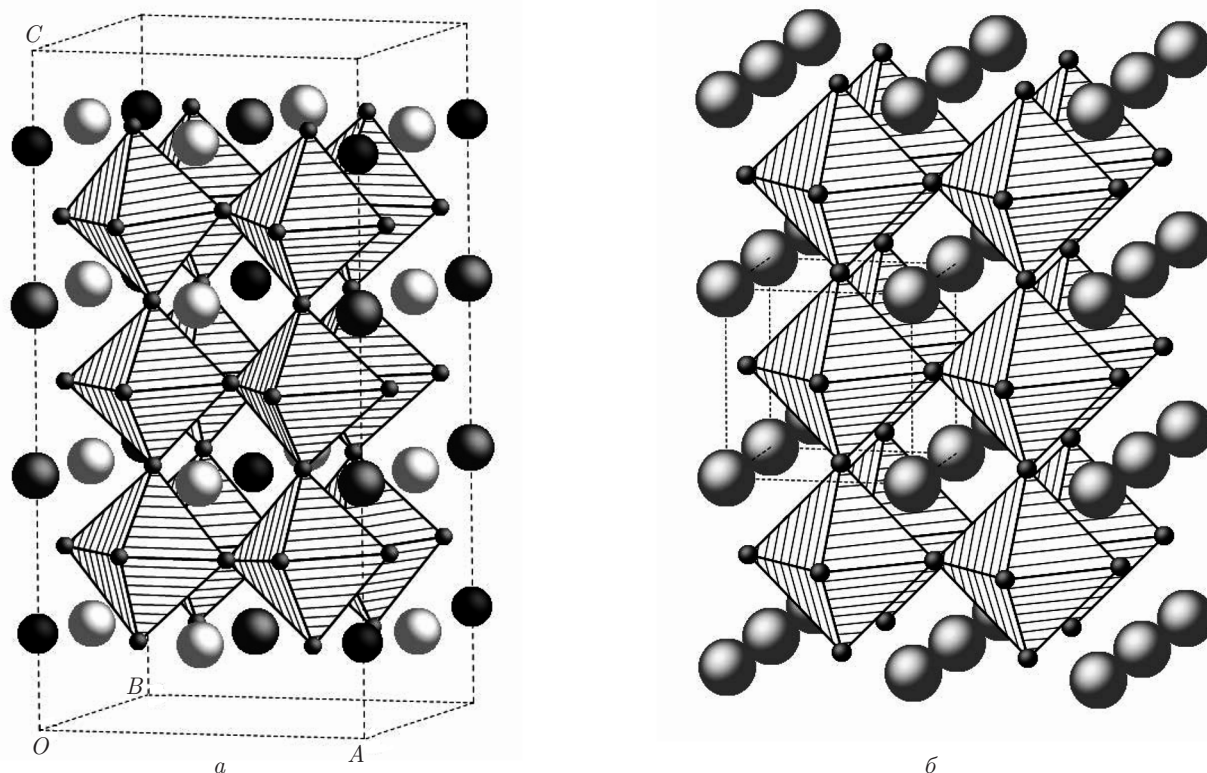
При температурах выше 1473 К образцы представляли собой разупорядоченные по катионам Sr/Gd нестехиометрические кубические перовскиты (рис. 1б, 2б). При медленном охлаждении (2 град/мин) в интервале 1263–1363 К наблюдался экзотермический процесс, который можно отнести к фазовому переходу кубического перовскита в тетрагональную модификацию с формированием сверхструктуры с упорядоченным расположением катионов Sr/Gd и анионных вакансий (рис. 1а, 2а). Обратный переход тетрагональной упорядоченной фазы в кубическую происходил при нагреве в интервале температур 1273–1403 К. При быстром охлаждении (около 100 град/с) от  $T = 1473$  К образец сохранял кубическую структуру с равномерным случайным распределением катионов Sr/Gd и анионных вакансий (рис. 1б, 2б), полученное закаленное метастабильное состояние сохранялось



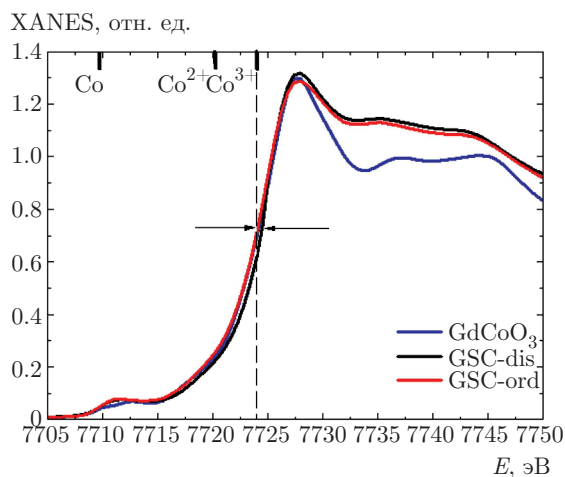
**Рис. 1.** Фрагменты дифрактограмм отожженных (упорядоченных) образцов GSC-ord (а) и закаленных (разупорядоченных) образцов GSC-dis при комнатной температуре (б) и при 1200 °С (в). Показаны структурные рефлексы кубического перовскита (б,в). Индексами указаны сверхструктурные рефлексы тетрагонального перовскита (а). Индексы рефлексов слева направо для кубической (б,в) структуры 100, 110, 111, 200; 100 — самый слабый, 110 — самый сильный: а —  $I4/mmm$ ,  $Z = 16$ ,  $a = 7.6785(2)$  Å,  $c = 15.398(5)$  Å,  $V = 907.87(5)$  Å<sup>3</sup>; б —  $Pm3m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 3.83421(6)$  Å,  $V = 56.367(3)$  Å<sup>3</sup>; в —  $Pm3m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 3.94640(5)$  Å,  $V = 61.462(2)$  Å<sup>3</sup>

неизменным на воздухе при температурах ниже 1073 К.

На рис. 3 приведены нормализованные спектры XANES для  $\text{GdCoO}_3$ , упорядоченного  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.78}$  и разупорядоченного  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.64}$ , измеренные при комнатной температуре на  $K$ -крае Co. Максимум поглощения (около 7727 эВ) соответствует дипольно-разрешенному  $1s-4p$ -переходу [13]. При замещении



**Рис. 2.** Структура упорядоченного по *A*-позициям GSC-ord (*a*) и разупорядоченного GSC-dis (*b*) перовскитов соответственно  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.78}$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.64}$ . Штриховыми линиями выделены элементарные ячейки кристаллической решетки. Октаэдры соответствуют положению  $Co^{3+}$  с анионами  $O^{2-}$  в вершинах; сферы — катионы  $Sr^{2+}$  и  $Gd^{3+}$ : *a* — сферы меньшего радиуса, черные —  $Sr^{2+}$  или  $Gd^{3+}$ , сферы большего радиуса серые и светло-серые — кристаллографически различающиеся позиции  $Sr^{2+}$ ; *b* — светло-серые сферы показывают позиции, статистически заполненные катионами  $Sr^{2+}/Gd^{3+}$



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Спектры XANES на *K*-крае Co для составов  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  (GSC)

гадолия на Sr не наблюдается значительного смещения края поглощения Co. Энергетическое

положение края поглощения ( $E_0 = 7724$  эВ) для замещенных образцов близко к краю поглощения  $GdCoO_3$  ( $Co^{3+}$ ). Найденная величина  $E_0$  находится в согласии с литературными данными для незамещенных кобальтитов  $LaCoO_3$  и  $EuCoO_3$  [13–15]. Ожидается, что сдвиг *K*-края поглощения в сторону больших энергий указывает на увеличение заряда поглощающего атома. Так, сдвиг на *K*-крае Co при изменении  $Co^{2+}$  на  $Co^{3+}$  составляет около 3 эВ (верхняя панель рис. 3) [16]. В случае  $GdCoO_3$ , GSC-ord и GSC-dis отсутствие сдвига свидетельствует о том, что зарядовое состояние Co не меняется. Подобный эффект ранее наблюдался в перовскитах  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$  [14, 17–19]. Замещение ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Sr^{2+}$  могло бы приводить к увеличению заряда Co ( $Co^{3+} \rightarrow Co^{4+}$ ) или возникновению дырок на кислороде. В системе  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ , вероятно, реализуется второй сценарий дырочного допирования, когда дырки в большей степени локализуются на  $O(2p)$ -состояниях. В таком случае

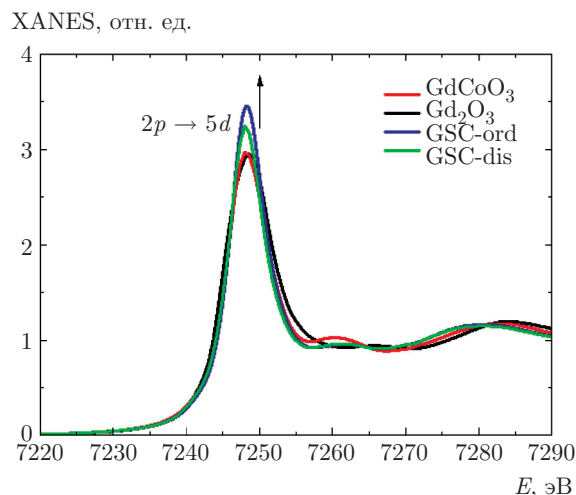


Рис. 4. (В цвете онлайн) Спектры XANES на  $L_3$ -крае Gd для составов  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  (GSC) в сравнении со стандартом  $Gd_2O_3$ ;  $T = 300$  К

$Co(3d)$ -состояния и, следовательно, зарядовое состояние кобальта должны меняться слабо. Дырки в  $O(2p)$ -состояниях будут носителями заряда, и взаимодействие неспаренных спинов кислорода с кобальтовой подсистемой может давать дополнительный вклад в магнетизм. Возникновение дырок на кислороде в системе  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$  экспериментально подтверждено измерением спектров XANES и XMCD на  $K$ -крае O в работах [18, 20]. Там же показано, что добавление Sr приводит к смещению  $K$ -края O в сторону меньших энергий и изменению интенсивности поглощения. В работе [21] указывается на значительное увеличение XMCD-сигнала, связанное с возникновением ненулевого орбитального магнитного момента на кислороде.

Замещение части ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Sr^{2+}$  приводит к изменению формы и интенсивности предкраевой области, максимум которой смещается в область меньших энергий (около 7711.2 эВ). Такое поведение может быть объяснено, если предположить изменение спинового состояния ионов  $Co^{3+}$  в Sr-замещенном образце. Изменение спинового состояния (IS или HS) создает незаполненные  $t_{2g}$ -состояния и приводит к перераспределению интенсивностей  $1s-3d$ -перехода [17, 22] со смещением центра предкраевой особенности в область малых энергий.

Влияние замещения Sr на локальную электронную структуру Gd было изучено путем измерения спектров XANES на  $L_3$ -крае Gd. На рис. 4 приведены XANES-спектры  $GdCoO_3$ , GSC-ord и GSC-dis, а также  $Gd_2O_3$  в качестве стандарта  $Gd^{3+}$ . Максимум

энергии около 7248 эВ связан с дипольным переходом  $2p_{3/2}-5d$  иона  $Gd^{3+}$  ( $4f^7$ ). Введение Sr приводит к увеличению интенсивности перехода, что может быть связано как с увеличением числа незаполненных  $5d$ -состояний, так и с изменением степени  $Gd(5d)-O(2p)$ -гибридизации.

Проведенные XANES-измерения показали, что с ростом содержания  $Sr^{2+}$  1) не происходит смещения  $K$ -края поглощения Co, что может свидетельствовать о том, что зарядовое состояние Co не меняется ( $Co^{3+}$ ); 2) дырки на  $2p$ -состояниях кислорода могут давать вклад в магнитное состояние системы наряду с ионами  $Gd^{3+}$  и  $Co^{3+}$ ; 3) дырки в  $O(2p)$ -состояниях, гибридные с  $Gd(5d)$ -состояниями, могут вызывать увеличение числа незанятых  $5d$ -состояний.

Температурные зависимости молярной теплоемкости упорядоченного монокристалла  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$  и упорядоченных/разупорядоченных поликристаллических образцов  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  не показали значительных различий в области рассматриваемых температур ( $T < 275$  К). Поэтому в качестве примера на рис. 5 мы приводим экспериментально полученную (светлые кружки) температурную зависимость теплоемкости только для монокристалла  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Хорошо видно наличие двух особенностей: низкотемпературной и при  $T \approx 125$  К (рис. 5а). Последняя обусловлена переходом в парамагнитное состояние (рис. 6). Для определения характеристик, связанных с этими особенностями, выполнено разделение молярной теплоемкости на регулярную составляющую (решеточную и электронную)  $C_r$  и аномальный вклад  $\Delta C$ . Для определения вклада в теплоемкость от ангармонической составляющей и свободных электронов использовалась линейная комбинация функций Дебая и Эйнштейна с дополнительным линейным членом:

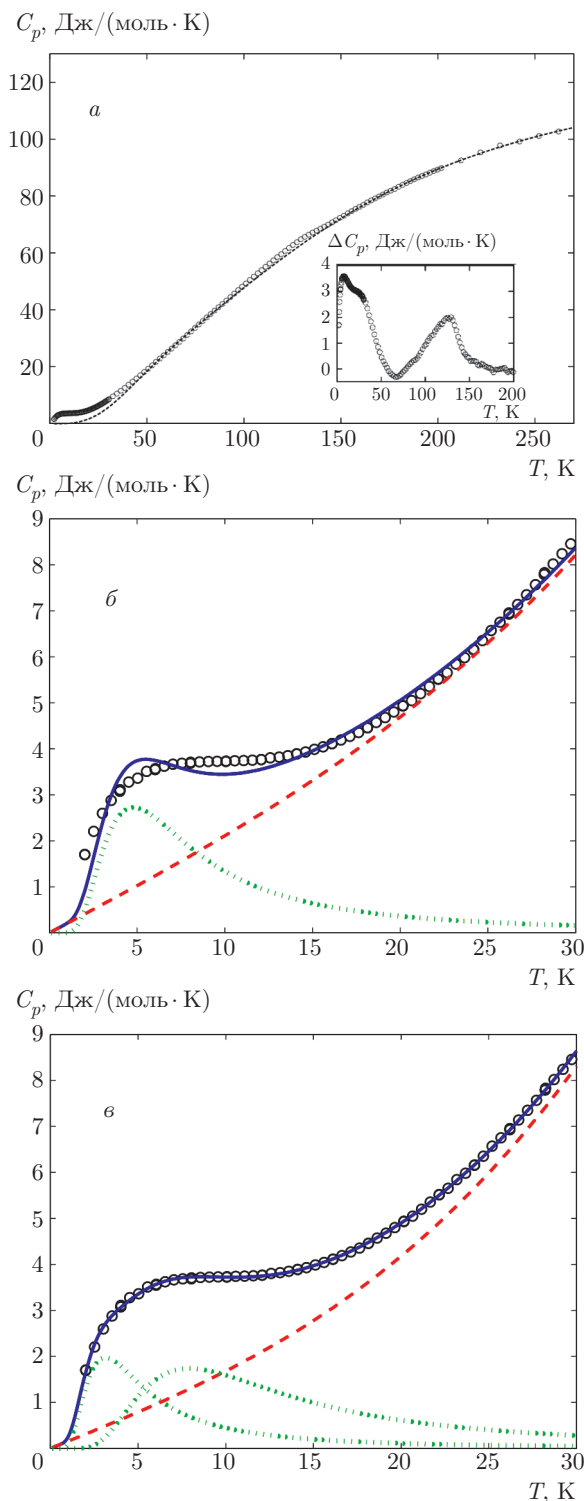
$$C_r(T) = aC_D(T) + bC_E(T) + cT.$$

Результаты для  $C_r(T)$  представлены на рис. 5 штриховой линией (температура Дебая  $T_D = 267.4$  К, температура Эйнштейна  $T_E = 578$  К). Аномальный вклад  $\Delta C$  представлен на рис. 5а на вставке.

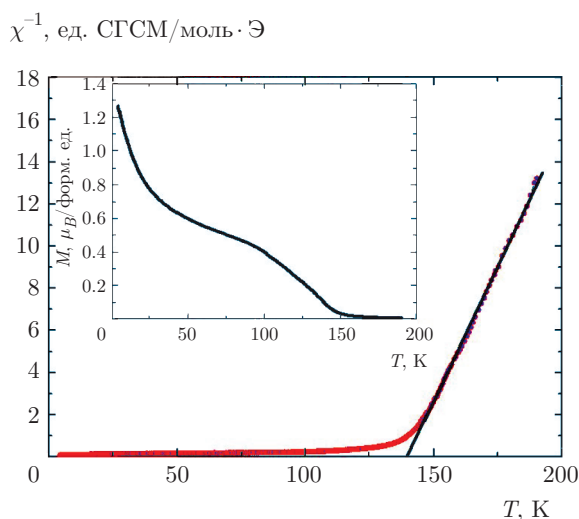
Теплоемкость при низких температурах  $T < 30$  К (рис. 5б,в) обрабатывалась суммой (сплошная линия) теплоемкостей электронов, решетки и двух вкладов теплоемкостей Шоттки (пунктирная линия на рис. 5б,в):

$$C_P = C_r(T) + K_1C_{SH1}(T, \Delta_1) + K_2C_{SH2}(T, \Delta_2),$$

где



**Рис. 5.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$   $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$  в диапазоне температуры от 2 до 275 К (а) и от 2 до 30 К (б,е). Светлые кружки — экспериментальные данные, штриховая линия — регулярная составляющая (решеточная и электронная) теплоемкости, пунктирная линия — вклады теплоемкости Шоттки, сплошная линия — сумма регулярной составляющей теплоемкости и теплоемкости Шоттки



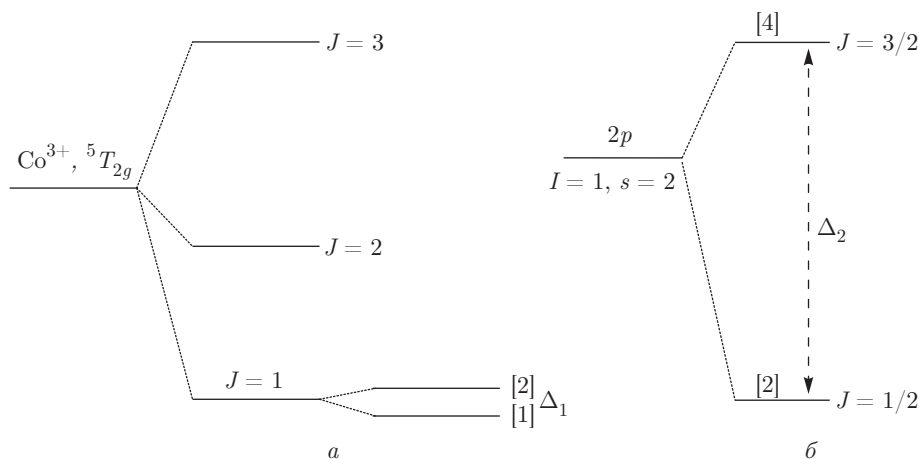
**Рис. 6.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в поле  $H = 500$  Э для кристаллического образца  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Прямая линия — аппроксимация линейной зависимостью по закону Кюри–Вейсса в области температур выше 150 К ( $T_C \approx 138$  К). На вставке показан температурный ход намагниченности в исследованном температурном диапазоне

$$C_{SH}(T, \Delta) = NR \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 g \frac{\exp(\Delta/k_B T)}{[1 + g \exp(\Delta/k_B T)]^2},$$

$\Delta$  — энергетический интервал между основным и ближайшим возбужденным состояниями,  $R$  — молярная газовая постоянная,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N$  — концентрация ионов с двухуровневой структурой,  $g$  — отношение кратностей вырождения основного и возбужденного состояний. В низкотемпературной области использовалась зависимость  $C_r(T) = cT + AT^3$ . Кубический член есть низкотемпературное приближение для модели Дебая. В этой области температур такое приближение лучше описывает теплоемкость решетки [23].

На рис. 5б приведены результаты моделирования для случая, когда используется только одна щель  $\Delta_1 = \Delta = 12.75$  К,  $\Delta_2 = 0$ . Наилучшее согласие с экспериментом (рис. 5б) достигается для  $g = 2$  и при наличии именно двух аномалий Шоттки, соответствующих двум энергетическим щелям,  $\Delta_1 = 8.3$  К и  $\Delta_2 = 21.8$  К (пунктирные линии на рис. 5б). Концентрация  $N$  в обоих случаях фиксирована и соответствует компонентному составу и кислородной нестехиометрии  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ .

Природу формирования первой энергетической щели  $\Delta_1$  можно понять, если использовать представления о том, что из-за дефицита по кислороду часть ионов  $Co^{3+}$  находится в пирамидальном окру-



**Рис. 7.** Набор низкоэнергетических многоэлектронных термов для электронной конфигурации  $3d^6$  иона кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в кристаллическом поле (а) и электронной конфигурации  $2p^5$  иона кислорода  $\text{O}^{1-}$  (б). Числа в квадратных скобках указывают кратность вырождения термов

жении в HS-состоянии ( ${}^5T_{2g}$ ) [24] с эффективным орбитальным моментом  $L = 1$  и спином  $S = 2$ . В результате спин-орбитального взаимодействия в качестве основного формируется состояние с полным угловым моментом  $J = 1$ , расщепленное кристаллическим полем на однократно вырожденное состояние с проекцией углового момента  $J_z = 0$  и двукратно вырожденное с проекцией  $J_z = \pm 1$ , лежащее выше по энергии на величину  $\Delta_1$  (рис. 7а). Данные рассуждения соответствуют аналогичным выводам, сделанным в работе [25] при исследовании низкотемпературной аномалии теплоемкости  $\text{LaCoO}_3$  в магнитном поле, экспериментальным данным [26–28] и теоретическим представлениям [29]. Стоит отметить, что величина расщепления  $\Delta_1 = 8.3$  К очень хорошо согласуется с экспериментально полученной в работе [28] с использованием неупругого рассеяния нейтронов. Появление второй щели менее очевидно, поскольку ни ион  $\text{Co}$  вне зависимости от его возможного зарядового состояния ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ ), ни тем более ионы  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  не обладают соответствующей энергетической структурой многоэлектронных термов даже с учетом спин-орбитального взаимодействия и различных кристаллических искажений. Наше предположение состоит в том, что наличие второго энергетического масштаба  $\Delta_2 = 21.8$  К связано с частичной локализацией дырки на кислороде при допировании. В результате этого не до конца заполненное  $2p^5$ -состояние кислорода с орбитальным моментом  $L = 1$  и спином  $S = 1/2$  из-за спин-орбитального взаимодействия расщепляется на двукратно вырожденное основное со-

стояние с полным угловым моментом  $J = 1/2$  и четырехкратно вырожденное возбужденное с угловым моментом  $J = 3/2$  (рис. 7б), а величина расщепления соответствует  $\Delta_2$ . Безусловно, для более убедительного заключения необходимы прямые измерения и наблюдения. Однако мощным аргументом в пользу сделанного нами предположения является то, что величина щели  $\Delta_2 = 21.8$  К близка к величине тонкого расщепления уровней энергии атома натрия для первой возбужденной орбиты  $\Delta W_{\text{Na}} = 24$  К. Поскольку заряд ядра атома кислорода меньше заряда ядра атома натрия,  $\Delta_2 < \Delta W_{\text{Na}}$ .

Еще одним интересным фактом является то, что наличие двух аномалий Шоттки наблюдается именно в легированных составах, в то время как в недопированных имеет место лишь одна, соответствующая энергетической щели  $\Delta_1 \approx 8$  К [25].

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Замещение части ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в стехиометрических соединениях должно вызывать появление дырок в  $\text{Co}(3d)$ - или  $\text{O}(2p)$ -состояниях, приводя к электронным конфигурациям соответственно  $3d^{6-x}$  или  $2p^{6-x/3}$ . В случае, когда реализуется первый сценарий дырочного допирования, свойства системы  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  рассматриваются в рамках смешивания ионных состояний  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ . При фиксированном значении кислородной нестехиометрии  $\delta$  с ростом концентрации  $x$  зарядовое состояние кобальта должно монотонно изменяться. В

структурно-упорядоченном  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.78}$  такой подход должен привести к увеличению зарядового состояния кобальта до  $\text{Co}^{3.16+}$ , а в разупорядоченном  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.64}$ , наоборот, к уменьшению до  $\text{Co}^{2.88+}$  (вместо  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{GdCoO}_3$ ). Если зависимость между величиной химического сдвига и зарядовым состоянием Co положить линейной, то изменение валентности должно вызвать видимое смещение края поглощения в область высоких/низких энергий. Тем не менее экспериментально обнаруженное смещение края поглощения в GSC-ord и GSC-dis не превышает 0.5 эВ. Из этого мы заключаем, что в замещенных  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.64}$  и  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.78}$  зарядовое состояние кобальта сохраняется ( $\text{Co}^{3+}$ ). Спектры XANES не зависят от нестехиометрии и упорядочения/разупорядочения катионов.

В низкотемпературной области теплоемкости всех исследованных замещенных образцов — монокристаллического упорядоченного, поликристаллических упорядоченных и разупорядоченных, с разной нестехиометрией — обнаружены две аномалии Шоттки. Наблюдаемые аномалии мы связываем с высокоспиновым состоянием ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидальном окружении, обусловленном дефицитом по кислороду, и магнитным состоянием ионов кислорода, обусловленным рождением дырки в  $2p$ -состоянии в результате легирования.

Столь неожиданные результаты, как отсутствие изменения зарядового состояния кобальта в твердом растворе  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ , ставят новые вопросы о природе проводимости и магнетизма в легированных кобальтитах, исследование которых еще далеко не закончено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов №№ 16-42-240413, 16-43-240505, Совета по грантам Президента РФ (СП-1844.2016.1, СП-938.2015.5, НШ-7559.2016.2), РФФИ (гранты №№ 17-02-00826, 16-02-00507, 16-32-60049).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
2. М. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
3. J. Goodenough, Rep. Progr. Phys. **67**, 1915 (2004).
4. S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin, *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2004).
5. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Sol. St. Chem. **118**, 323 (1995).
6. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1811 (1995).
7. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
8. Т. Н. Васильчикова, Т. Г. Кузьмова, А. А. Каменев, А. Р. Кауль, А. Н. Васильев, Письма в ЖЭТФ **97**, 38 (2013).
9. М. С. Платунов, В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, Л. А. Соловьев, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин, П. В. Дороватовский, С. Н. Верещагин, К. А. Шайхутдинов, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 214 (2016).
10. H. Reitveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969).
11. L. A. Solovyov, J. Appl. Crystallogr. **37**, 743 (2004).
12. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, Mater. Res. Bull. **40**, 257 (2005).
13. O. Haas, R. Struis, and J. M. McBreen, J. Sol. St. Chem. **177**, 1000 (2004).
14. J. Y. Chang, B. N. Lin, Y. Y. Hsu, and H. C. Ku, Physica B: Condens. Mat. **329**, 826 (2003).
15. F. J. Berry, J. F. Marco, and X. Ren, J. Sol. St. Chem. **178**, 961 (2005).
16. M. Sikora, Cz. Kapusta, K. Knizek, Z. Jirak, C. Autret, M. Borowiec, C. J. Oates, V. Prochazka, D. Rybicki, and D. Zajac, Phys. Rev. B **73**, 094426 (2006).
17. Vinod. Kumar, Rajesh Kumar, D. K. Shukla, Sanjeev Gautam, Keun Hwa Chae, and Ravi Kumar, J. Appl. Phys. **114**, 073704 (2013).
18. O. Toulemonde, N. N'Guyen, F. Studer, and A. Traverse, J. Sol. St. Chem. **158**, 208 (2001).
19. Y. Jiang et al., Phys. Rev. B **80**, 144423 (2009).
20. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, Phys. Rev. B **56**, 1290 (1997).
21. S. Medling, Y. Lee, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. W. Freeland, B. N. Harmon, and F. Bridges, Phys. Rev. Lett. **109**, 157204 (2012).



22. Gyorgy Vanko, Jean-Pascal Rueff, Aleksii Mattila, Zoltan Nemeth, and Abhay Shukla, *Phys. Rev. B* **73**, 024424 (2006).
23. N. Ghosh, U. K. Robler, K. Nenkov, C. Hucho, H. L. Bhat, and K.-H. Muller, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 395219 (2008).
24. Z. Hu, Hua 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).
25. C. He, H. Zheng, J. F. Mitchell, M. L. Foo, R. J. Cava, and C. Leighton, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102514 (2009).
26. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, *Phys. Rev. B* **66**, 094404 (2002).
27. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
28. A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M. W. Haverkort, and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247208 (2006).
29. Z. Ropka and R. J. Radwanski, *Phys. Rev. B* **67**, 172401 (2003).