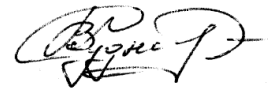


На правах рукописи



ДУДНИКОВ ВЯЧЕСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ, МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ
СВОЙСТВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

01.04.11 – физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Овчинников Сергей Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: Захаров Юрий Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет»;

Артемьев Евгений Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет».

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) г. Новосибирск.

Защита состоится 19 декабря 2014 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан «_____» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.02,
доктор физико-математических наук
Втюрин Александр Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Неослабевающий интерес к изучению материалов со структурой перовскита на основе оксидов кобальта, продолжающийся в течение последних десятилетий, обусловлен несколькими причинами. С одной стороны, присущие данным перовскитам разнообразные физические явления, такие как переходы диэлектрик – металл, конкуренция антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, взаимосвязь спиновых и орбитальных степеней свободы и гигантское магнетосопротивление требуют понимания происходящих в этих веществах физических процессов. С другой стороны, характерные особенности этих материалов создают предпосылки для разнообразного их применения в различных технических устройствах и химической промышленности.

Физика явлений, протекающих в редкоземельных (РЗМ) кобальтитах чрезвычайно разнообразна. Поэтому, не смотря на обилие исследовательского материала в научных журналах и тезисах научных конференций, посвящённого кобальтитам редкоземельных элементов, многие вопросы в данный момент не решены до конца.

Важнейшим вопросом в изучении редкоземельных кобальтитов является вопрос переходов между низкоспиновым (LS, $S = 0$, t_{2g}^6), промежуточнospиновым (IS, $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$) и высокоспиновым (HS, $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$) состояниями. Попытка разрешить этот вопрос привела к появлению двух моделей - «одностадийной» модели, объясняющей низкотемпературную аномалию магнитной восприимчивости LaCoO_3 как термически активированный спиновый переход из LS-состояния в HS-состояние и «двухстадийной» модели, интерпретирующей характерную для редкоземельных кобальтитов аномалию магнитной восприимчивости как переход сначала из низкоспинового в промежуточнospиновое состояние ($LS \rightarrow IS$), а затем, при более высоких температурах, – как переход из состояния с промежуточным спином в высокоспиновое ($IS \rightarrow HS$).

В течение последних десятилетий различные теории и новые методы исследований подтверждают правильность то одной, то другой модели. На сегодняшний момент однозначно утверждается только то, что при низких температурах ионы кобальта в LaCoO_3 находятся в низкоспиновом состоянии, а при температурах больше 500 К – в высокоспиновом.

Отсутствие согласия и в экспериментальных и теоретических работах по вопросам спиновых переходов в РЗМ – кобальтитах означает необходимость дальнейших исследований.

Помимо описанной выше проблемы спинового состояния ионов Co^{3+} , интерес представляет также изучение вкладов в физические свойства кобальтитов, которые приносятся магнетизмом самих редкоземельных элементов. И хотя вопросы о природе и степени устойчивости электронных состояний в кобальт-оксидных соединениях изучаются достаточно давно, они до сих пор остаются предметом обсуждений и дискуссий.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование структурных, магнитных и электронных свойств редкоземельных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, изучение их взаимосвязи и сравнение с теоретически полученными результатами. Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать серию высококачественных поликристаллических образцов $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8$) с минимальной нестехиометрией по кислороду.
2. Используя данные рентгеновской дифракции в широком интервале температур, исследовать возможность сосуществования различных доменов, соответствующих низкоспиновому и высокоспиновому состояниям ионов кобальта.
3. Для выяснения магнитного вклада от ионов гадолиния в GdCoO_3 провести измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности GdCoO_3 при низких температурах.
4. Выполнить измерения магнитной восприимчивости в широком температурном диапазоне от 2 до 1000 К. Определить вклад от ионов Co^{3+} . Сравнить экспериментально полученные данные с теоретическими расчетами.
5. Провести измерения молярной теплоемкости. Сравнить с температурно-зависящей электронной структурой.
6. Исследовать тепловое расширение кристаллической решетки GdCoO_3 и проследить зависимость ее теплового расширения от величины спиновой щели и концентрации ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии.
7. Сделать оценку зависимости спиновой щели от объема элементарной ячейки в ряду LnCoO_3 , используя уравнение Берча – Мурнагана, и выяснить возможность управления величиной спиновой щели за счет изменения состава в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые для состава GdCoO_3 в области гелиевых температур исследован спин-флоп переход и определены температура Нееля и величина обменного взаимодействия. Построена фазовая диаграмма.
2. Впервые в редкоземельных кобальтитах обнаружено сосуществование высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояний в промежуточной области температур ($T \approx 200 \div 800$ К).
3. Обнаружена связь аномалий теплового расширения кристаллической решетки GdCoO_3 с изменением спинового состояния ионов кобальта, которая объяснена при сравнении с первопринципными расчетами энергий основного состояния методом функционала плотности в GGA-приближении. Обнаружен большой объем элементарной ячейки в высокоспиновом состоянии, чем в низкоспиновом. Такая же связь существует и для параметра b элементарной ячейки. Расчеты согласуются с температурной зависимостью данных рентгеновской дифракции, выявивших сосуществование доменов, соответствующих низкоспиновому и высокоспиновому состояниям ионов кобальта в диапазоне температур 200-700К.

4. Из измерений магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур 2-1000 К выделен вклад кобальта и впервые показано, что сложную температурную зависимость магнитной восприимчивости ионов кобальта можно представить в виде закона Кюри-Вейсса с температурно-зависящими параметрами. При помощи этой зависимости определена спиновая щель между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями, обращающаяся в нуль в точке спинового кроссовера при 800К.

5. Сравнение температурной зависимости молярной теплоемкости показало, что обнаруженный на графике максимум близок по температуре с точкой перехода диэлектрик-металл при $T = 780\text{К}$, рассчитанной методом LDA+GTV.

6. Используя уравнение состояния Берча-Мурнагана установлена связь между объемом элементарной ячейки и величиной спиновой щели для составов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.5, 0.8, 1$).

Научная и практическая значимость. Результаты настоящей работы вносят вклад в развитие существующих представлений о спиновых переходах ионов Co^{3+} в редкоземельных кобальтатах и влиянии ионов гадолиния на формирование магнитных свойств образцов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Показана возможность управления величиной спиновой щели в твердых растворах ряда $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и формирования максимума магнитной восприимчивости при заданной температуре.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Асимметричное уширение дифракционных пиков в области промежуточных температур $200\text{К} < T < 700\text{К}$, обнаруженное при структурных исследованиях, связано с сосуществованием доменов, соответствующих различному спиновому состоянию ионов Co^{3+} . Аномально большое тепловое расширение решетки при этих температурах обусловлено вкладом флуктуаций мультиплетности в широком температурном диапазоне, $77\text{ К} < T < 800\text{ К}$.

2. В области гелиевых температур для образцов состава GdCoO_3 наблюдается спин-флоп переход. Асимптотическая температура Кюри $\Theta_C = -5.3\text{ К}$. Температура Нееля в поле 5 кЭ $T_N \approx 3.3\text{ К}$. Вклад в магнитную восприимчивость при низких температурах от ионов Co^{3+} отсутствует. Обменное взаимодействие между ионами Gd^{3+} $J_{\text{Gd-Gd}} \approx -0.11\text{ эВ}$.

Вклад ионов Co^{3+} в магнитную восприимчивость GdCoO_3 в области промежуточных и высоких температур, полученный вычитанием из экспериментальной магнитной восприимчивости вклада от свободных ионов Gd^{3+} , хорошо описывается обобщенным законом Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом, зависящим от температуры и пропорциональным доле высокоспиновых состояний ионов Co^{3+} . Спиновая щель обращается в нуль при 800 К. Температура перехода диэлектрик-металл равна 780 К и близка по значению максимуму температурной зависимости молярной теплоемкости GdCoO_3 .

3. Использование уравнения Берча-Мурнагана для оценки спиновой щели, используя экспериментальные данные для объема ячейки, дает хорошее согласие с результатами аналогичных расчетов, сделанных из высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости.

Апробация результатов. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, были представлены на следующих конференциях:

1. Международная конференция «Функциональные материалы». ICFM'2013, Крым, Украина.
2. V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism, Russky Island, Vladivostok, Russia. EastMag – 2013.
3. Заседание секции “Магнетизм” Научного совета РАН по физике конденсированных сред, 2013 г., Институт физических проблем РАН, г. Москва.
4. Московский международный симпозиум по Магнетизму MISM'2014, Москва, Россия.

Кроме того, изложенные в диссертации результаты неоднократно докладывались и обсуждались на научных семинарах лаборатории физики магнитных явлений Института физики СО РАН.

Публикации. Основные результаты работы отражены в 8 публикациях, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах (в том числе 4 – из перечня ВАК) и 4 публикации в сборниках тезисов докладов и трудов международных конференций.

Достоверность полученных результатов обоснована использованием аттестованных образцов и экспериментального оборудования кафедры магнетизма физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, института химии и химических технологий СО РАН и института физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Многократные повторные измерения показывают хорошую воспроизводимость результатов. В ряде случаев получено хорошее согласие результатов данной работы с более ранними исследованиями.

Личный вклад автора заключается в получении образцов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1$) методом твердофазного синтеза, измерении намагниченности образцов в высокотемпературном диапазоне от 300 до 1000 К, анализе набора экспериментальных данных, определении вкладов от ионов гадолиния и кобальта в полную магнитную восприимчивость, определении спиновой щели и заселенностей спиновых состояний и сравнении экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов, расчет влияния химического давления на спиновую щель в различных редкоземельных кобальтатах с использованием уравнения состояния Берча – Мурнагана.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 88 страницах, включая 4 таблицы и 47 рисунков. Список литературы состоит из 76 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулирована основная цель и задачи, необходимые для ее выполнения,

показана новизна, научная и практическая значимость. Описана структура, объем работы и излагается краткое содержание каждой главы диссертационной работы.

Первая глава представляет обзор литературы, относящейся к теме работы и отражающий современное состояние теоретических и экспериментальных исследований, касающихся текущего состояния по исследованию кобальтитов со структурой перовскита. Дается краткое описание их физических свойств и возможности практического применения. Рассматриваются существующие на сегодняшний день проблемные вопросы, связанные с интерпретацией экспериментальных данных.

Во второй главе рассматриваются технологии получения исследуемых поликристаллических образцов, приводится описание исследовательских методик и установок, используемых при выполнении данной работы

В третьей главе содержатся результаты структурных исследований и их сопоставление с результатами первопринципных GGA – расчетов. Показано сосуществование двух типов доменов, низкоспиновых и высокоспиновых, при промежуточных температурах $200\text{K} < T < 700\text{K}$. Обнаружено аномально большое тепловое расширение решетки в этом диапазоне температур.

В параграфе 3.1 рассмотрены структурные свойства GdCoO_3 в широком интервале температур, которые выявили асимметричное уширение дифракционных пиков в диапазоне $200 - 800\text{K}$ (рисунок 1).

Успешное моделирование уширения пиков, выполненное Соловьевым Л.А. (ИХХТ СО РАН) включением второй фазы, позволило предположить наличие в образцах неоднородностей в виде протяженных областей (доменов) с одинаковой симметрией, но с различающимися параметрами решетки и высказать идею о связи этих неоднородностей с беспорядочным пространственным распределением различных спиновых состояний ионов Co^{3+} в объеме образца.

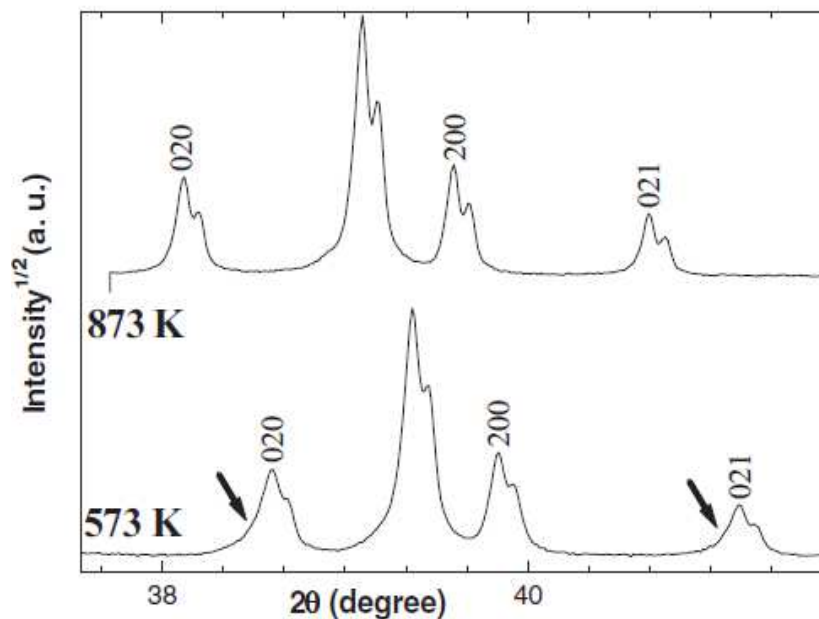


Рисунок 1. Характерные фрагменты дифрактограмм при 573 К и 873 К. Асимметричное уширение пиков для 573 К показано стрелками. Для температуры 873 К асимметрия отсутствует.

Для подтверждения этого предположения, параметры элементарных ячеек и их объем, рассчитанные из первых принципов А.С. Федоровым и А.А. Кузубовым (ИФ СО РАН) методом DFT-GGA при температуре $T = 0$ для различных спиновых состояний ионов кобальта, сравнивались с данными, полученными из дифракционного анализа.

Результаты вычислений и экспериментальные данные для объемов представлены на рисунке 2.

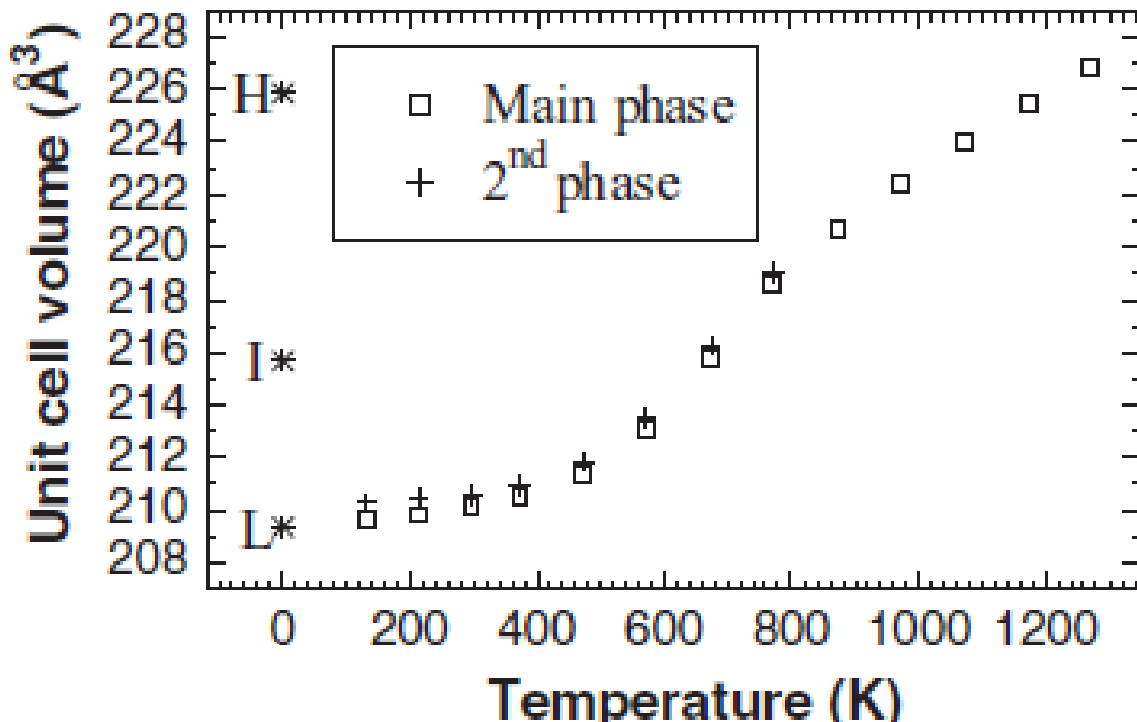


Рисунок 2. Температурная зависимость объема элементарной ячейки GdCoO_3 и значения, полученные из DFT-расчетов (L^* , I^* и H^* – результаты расчетов, соответственно, для низкоспиновой, промежуточнospиновой и высокоспиновой моделей).

Аналогичные расчеты проводились для параметров элементарной ячейки – постоянных решетки a , b , c , а также для длин связей $\langle \text{Co-O} \rangle$ и $\langle \text{Gd-O} \rangle$, для углов $\langle \text{O-Co-O} \rangle$ и $\langle \text{Co-O-Co} \rangle$.

Было замечено, что в области температур до 800 К, уточненный параметр b элементарной ячейки второй фазы систематически выше, чем у первой фазы, в то время как остальные параметры a и c почти одинаковые, показывая, что домены второй фазы с увеличенной решеткой соизмеримы с доменами основной фазы в плоскости решетки ac и могут примыкать друг к другу этими плоскостями.

Сравнение и анализ данных показывает сосуществование в промежуточном температурном диапазоне доменов с ионами кобальта в низкоспиновом и высокоспиновом состояниях.

В параграфе 3.2 для объяснения причины аномально большого теплового расширения GdCoO_3 рассмотрена модель виртуального кристалла с учетом вклада от флуктуаций мультиплетности в расширение объема и построены графические зависимости, представленные на рисунке 3.

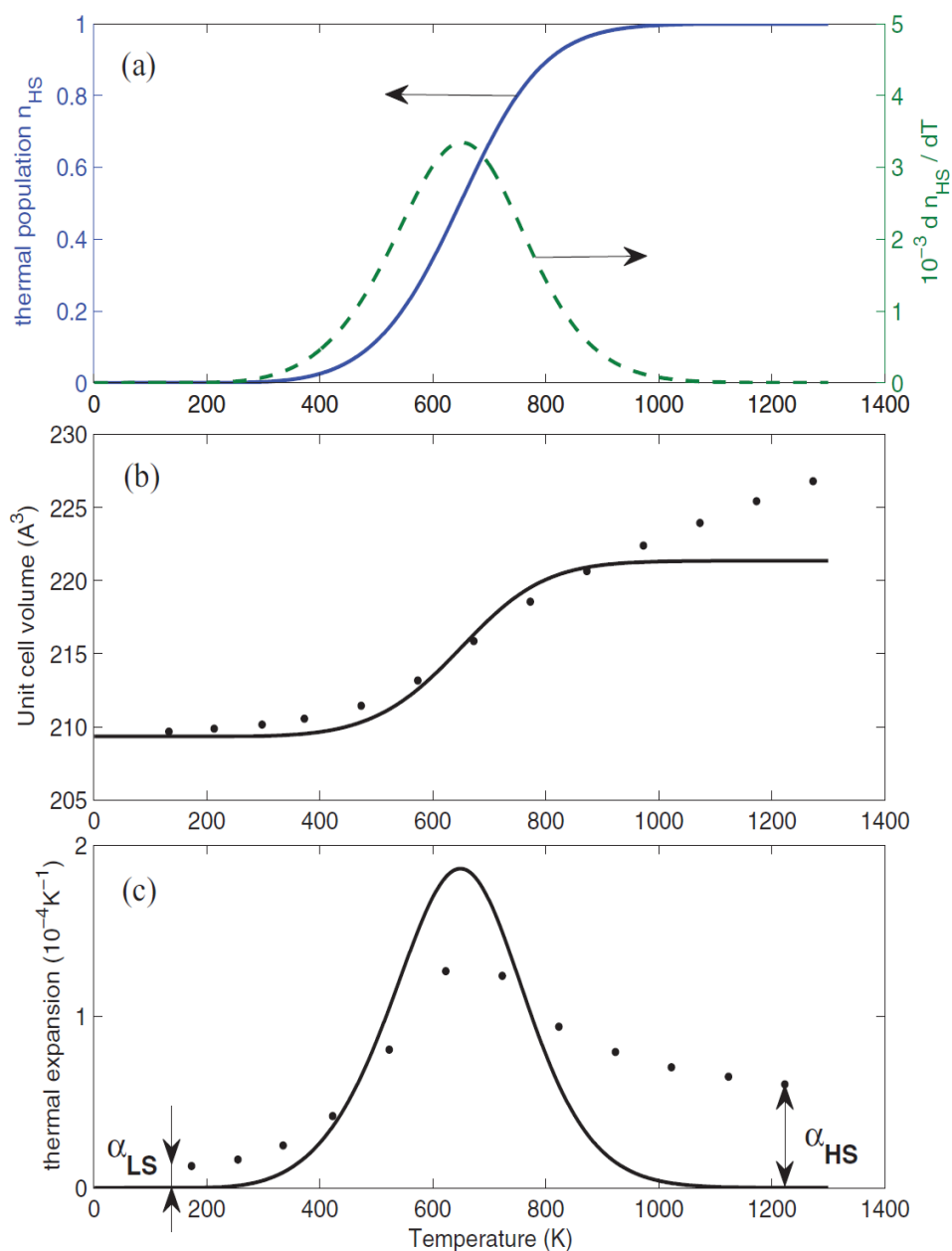


Рисунок 3. Объем ячейки и коэффициент теплового расширения GdCoO_3 в модели виртуального кристалла: а) заселенность высокоспиновых состояний и ее производная по температуре, б) объем элементарной ячейки, в) коэффициент теплового расширения с решеточными вкладами от LS состояния при низких температурах и HS вкладом при высоких температурах. Экспериментальные данные на графиках (б) и (в) показаны точками, сплошные линии – результаты расчетов.

В параграфе 3.3 приведены данные по исследованию кристаллической структуры и фазового состава кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в интервале температур от 25 до 1273 К. Получена линейная зависимость удельного объема элементарной ячейки поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от степени замещения x .

В четвертой главе рассматриваются результаты магнитных измерений в широком диапазоне температур 2 – 1000 К исследуемых образцов, выделяется вклад ионов гадолиния и кобальта и из сравнения с экспериментальными данными находится температурная зависимость спиновой щели, представляются данные по молярной теплоемкости и проводится сравнение с результатами теоретических расчетов LDA + GTB величины диэлектрической щели и перехода диэлектрик – металл.

Параграф 4.1 посвящен низкотемпературному магнитному поведению GdCoO_3 . Температурная зависимость намагниченности в поле 5 кЭ представлена на рисунке 4 (измерения выполнены Великановым Д.А., ИФ СО РАН).

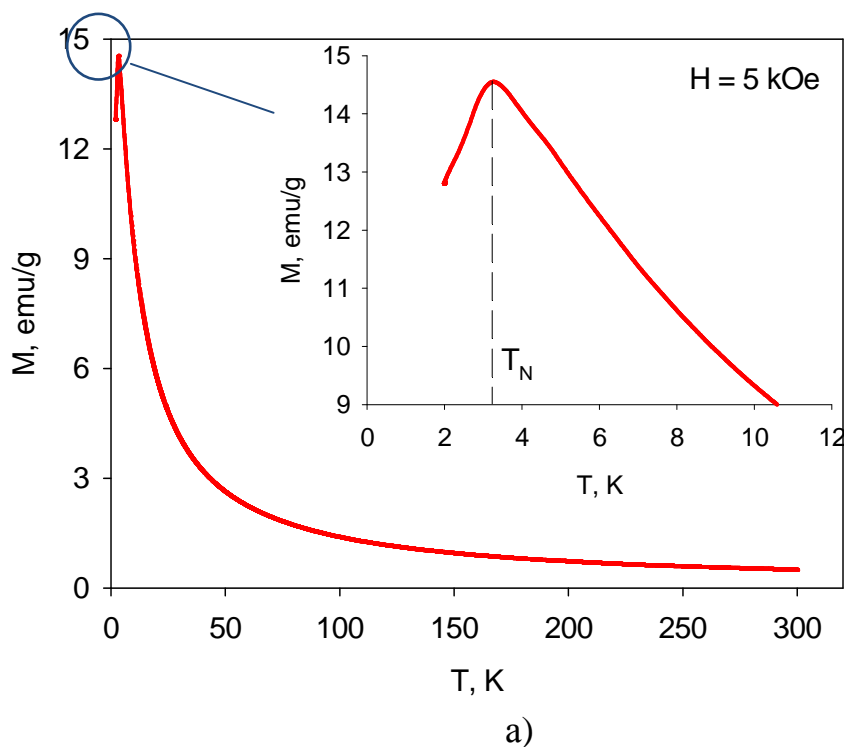


Рисунок 4. Температурная зависимость намагниченности для состава GdCoO_3 .

Максимум намагниченности при температуре $T_N = 3.3$ К соответствует переходу в антиферромагнитное состояние. Хорошая аппроксимация обратной магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса (рисунок 5) дает асимптотическую температуру Кюри $\Theta_c \approx -5.3$ К и эффективный магнитный момент $\mu_{eff} \approx 7.91 \mu_B$, значение которого практически совпадает с теоретическим значением $\mu_{eff} \approx 7.94 \mu_B$ для свободного иона Gd^{3+} показывая, что при низких температурах вклад от ионов Co^{3+} в общую намагниченность образца отсутствует, то есть ионы кобальта

находятся в немагнитном низкоспиновом состоянии. Из теории среднего поля определена величина обменного взаимодействия $J_{\text{Gd-Gd}} \approx -0.11$ К.

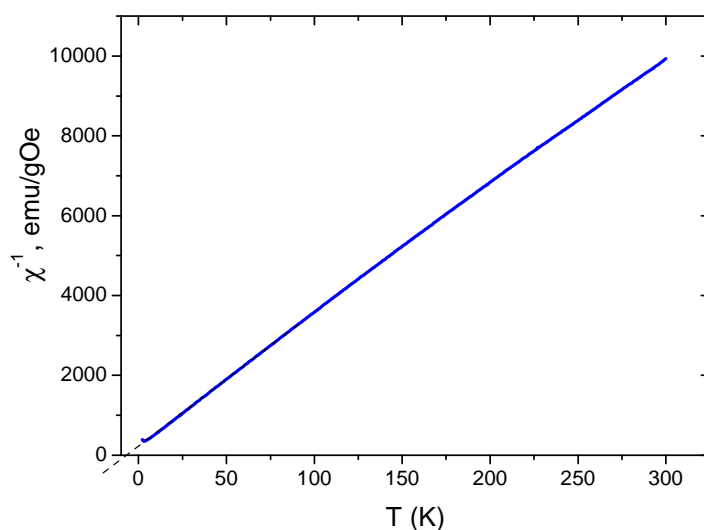


Рисунок 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для состава GdCoO_3 .

На рисунке 6 представлены кривые намагничивания при различных температурах на которых при температуре менее 5 К в слабых полях виден характерный изгиб, который можно интерпретировать как размытый спин-флоп переход.).

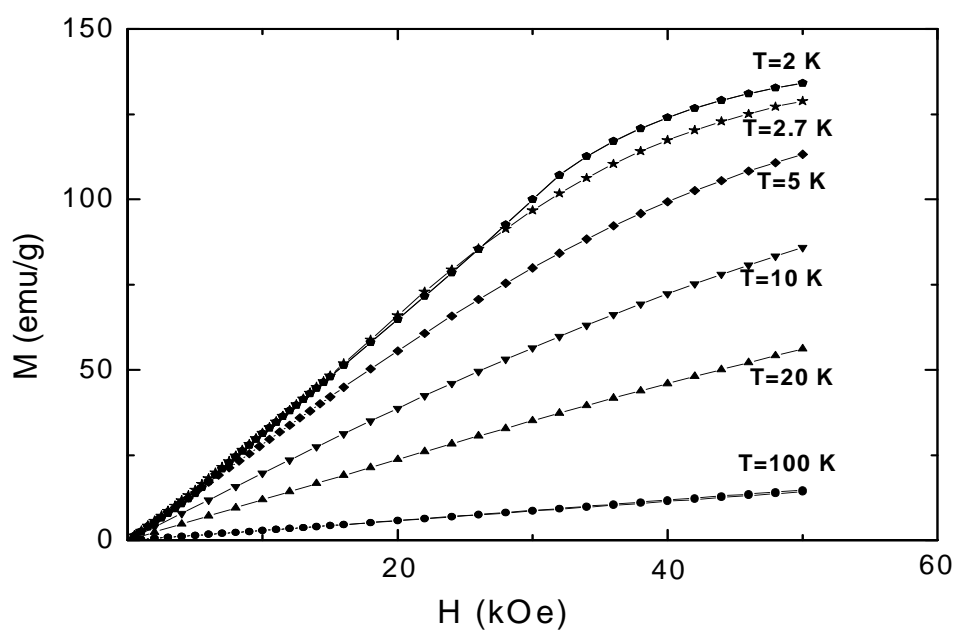


Рисунок 6. Кривые намагничивания GdCoO_3 при различных температурах.

Определив температуры перехода из рисунка 6 и, используя температурные зависимости намагниченности GdCoO_3 в различных магнитных полях при гелиевых температурах, мы построили магнитную фазовую диаграмму (рисунок 7) на которой показаны полевая зависимость температуры Нееля $T_N(H)$ и температуры спин-флоп перехода $T_{SF}(H)$.

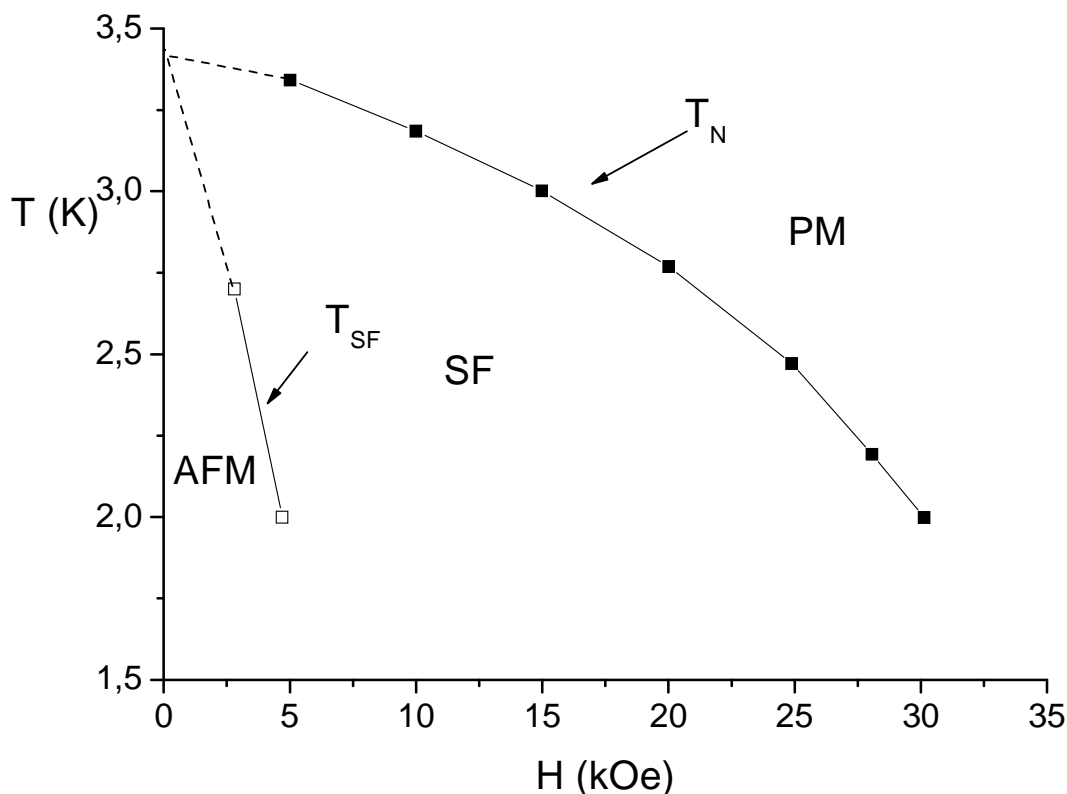


Рисунок 7. Полевая зависимость температуры Нееля T_N (верхняя кривая) и температуры спин-флоп перехода.

В параграфе 4.2 исследуются высокотемпературные свойства GdCoO_3 , выделяется вклад ионов гадолиния и кобальта, и из сравнения с экспериментальными данными находится температурная зависимость спиновой щели.

С ростом температуры наблюдается отклонение в поведении магнитной восприимчивости GdCoO_3 от поведения свободных ионов Gd^{3+} (рисунок 8). Используя формулу из [1]

$$\chi = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)N}{3k(T-\Theta)}, \quad (1)$$

где N – число ионов Gd^{3+} в единице объема, μ_B – магнетон Бора, k_B – постоянная Больцмана, $J = S = 7/2$, $g_J = 2$, мы построили графическую зависимость магнитной восприимчивости ионов Gd^{3+} от температуры, определив таким образом их вклад в общую восприимчивость образца, и, вычтя его из экспериментальных данных, нашли вклад от ионов Co^{3+} (рисунок 9, точки).

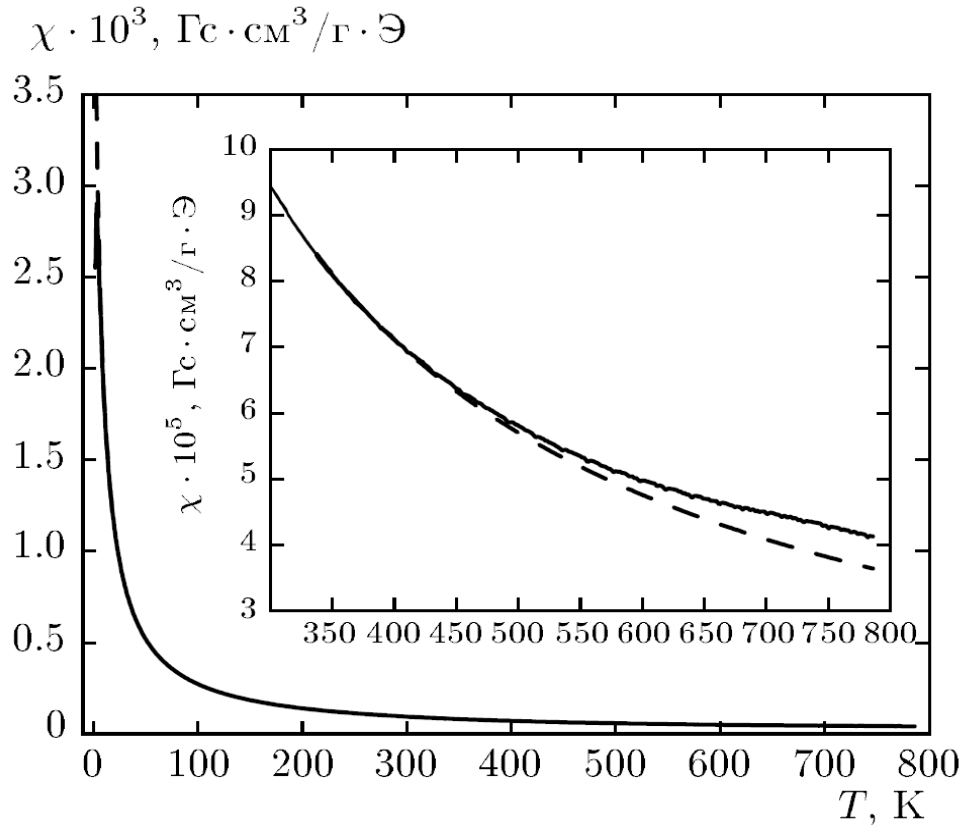


Рисунок 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образца GdCoO_3 (сплошная линия) и Co^{3+} (штриховая линия) в поле 5 кЭ. На вставке приведен высокотемпературный диапазон измерений, показывающий рост вклада от ионов Co^{3+} с повышением температуры.

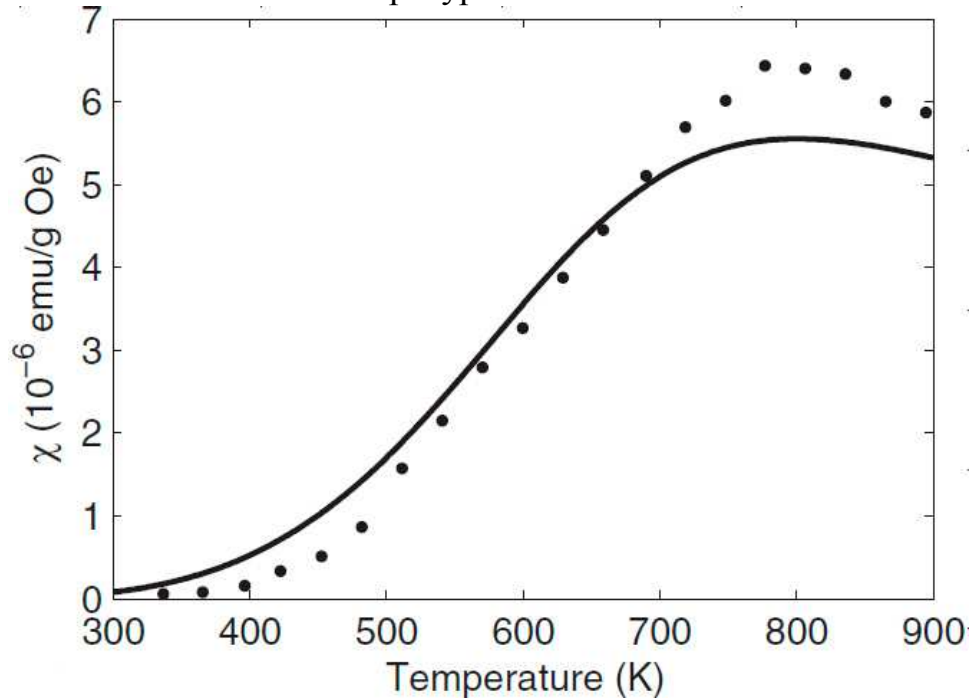


Рисунок 9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ионов Co^{3+} . Результат вычислений восприимчивости ионов Co^{3+} по закону Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом, зависящим от температуры, показан сплошной линией. Точками показана магнитная восприимчивость Co^{3+} как разница между экспериментальными данными и рассчитанными по формуле (1).

Очевидно, что с ростом температуры вклад в магнитную восприимчивость GdCoO_3 ионов Co^{3+} увеличивается. Для описания вклада ионов кобальта в полную намагниченность GdCoO_3 нами была рассмотрена схема энергетических уровней [2] кластера CoO_6 , учтено отсутствие дальнего магнитного порядка в GdCoO_3 при температурах $T > 4$ К и малость обменных взаимодействий $J_{\text{Gd-Gd}} (\approx -0.11$ К) и $J_{\text{Gd-Co}}$ (менее 1 К) по сравнению с антиферромагнитным взаимодействием $J_{\text{Co-Co}}$ между ионами кобальта ($= -27.5$ К [3]). Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, мы рассмотрели ситуацию, когда все высокоспиновые подуровни соединяются вместе в один высокоспиновый терм со спином $S = 2$, орбитальным моментом $L = 1$ и полной кратностью вырождения $g_{\text{HS}} = 15$ и получили выражение для намагниченности на спин в виде

$$\frac{\langle \mu \rangle}{g \mu_B} = \frac{6(\sinh x + 2 \sinh 2x)}{3 + \exp(\beta \Delta_S) + 6(\cosh x + \cosh 2x)}, \quad (2)$$

где $x = g \mu_B \tilde{B} \beta + J_z \langle \mu \rangle \beta$, $\beta = 1/k_B T$ и $g = 2$ – чисто спиновый фактор Ланде. Тогда выражение для молярной магнитной восприимчивости кобальта можно записать в форме закона Кюри-Вейсса с эффективной “константой” Кюри и температурой:

$$\chi_{\text{Co}} = N_A \frac{\partial \langle \mu \rangle}{\partial B} = N_A \frac{C_{\text{eff}}}{3k_B(T - \Theta_{\text{eff}})}. \quad (3)$$

$C_{\text{eff}} = g^2 \mu_B^2 S(S+1) n_{\text{HS}}$ – эффективная константа Кюри, зависящая от заселенности высокоспинового состояния n_{HS} , которая выражается формулой

$$n_{\text{HS}}(T) = \frac{g_{\text{HS}} \exp(-\Delta_S / k_B T)}{1 + g_{\text{HS}} \exp(-\Delta_S / k_B T)}, \quad n_{\text{LS}} = 1 - n_{\text{HS}}, \quad (4)$$

Эффективная температура Кюри

$$\Theta_{\text{eff}} = \frac{J_{\text{Co-Co}} z S(S+1)}{3k_B} n_{\text{HS}}. \quad (5)$$

Согласно [4], температурные зависимости коэффициента расширения для LnCoO_3 , где Ln = La, Dy, Sm, Pr, Y, Gd и Nd, являются немонотонными и имеют максимум, расположение которого коррелирует с особенностями в поведении магнитной восприимчивости и электропроводности. Термическое расширение образца приводит к увеличению длины Co-O связи и, соответственно, к понижению спиновой щели Δ_S , так как спиновая щель определяется величиной кристаллического поля $10Dq$. В той же работе [4] для ряда редкоземельных кобальтитов было предложено аналитическое выражение для температурной зависимости спиновой щели, где энергия $\Delta_S(T)$ подгонялась при помощи степенной функции

$$\Delta_S(T) = \Delta_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_S} \right)^n \right], \quad (6)$$

где Δ_0 – спиновая щель при $T = 0$, T_S – температура при которой $\Delta_S(T_S) = 0$, то есть происходит спиновый кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний. T_S и n являются подгоночными параметрами.

Сплошная линия на рисунке 9 показывает результаты вычислений χ_{Co} , используя выражение (6), при $\Delta_0 = 2300$ К, $T_S = 800$ К и $n = 4$. Параметры Δ_0 , T_S и n были найдены подгонкой к экспериментально полученной зависимости магнитной восприимчивости ионов кобальта, изображенной на рисунке 9 точками.

На рисунке 10 показано изменение спиновой щели с увеличением температуры для полученных нами значений.

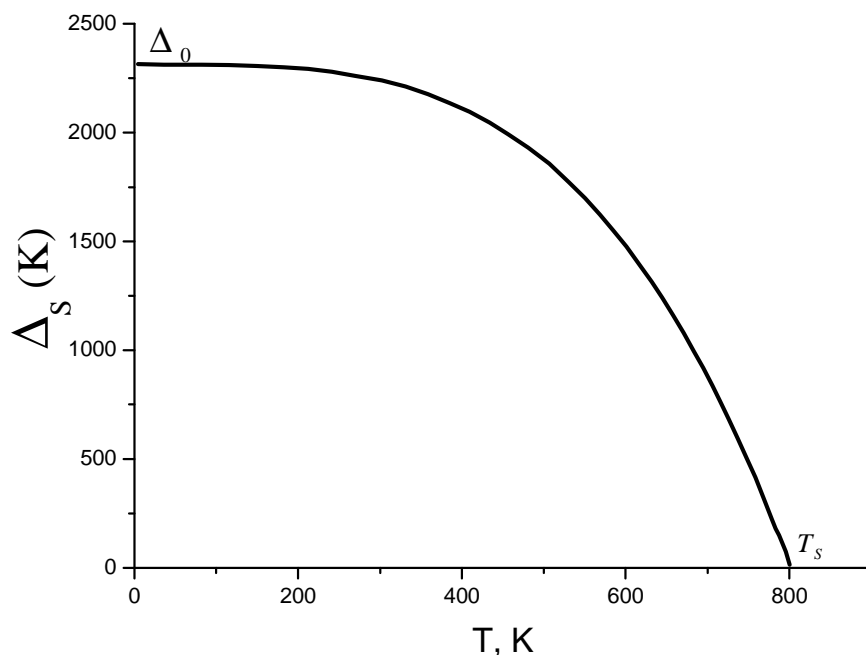


Рисунок 10. Температурная зависимость спиновой щели Δ_s .

Параграф 4.3. посвящен данным по молярной теплоемкости. (Измерения теплоемкости выполнены Верещагиным Сергеем Николаевичем (ИХХТ г. Красноярск)).

На рисунке 11 показана температурная зависимость теплоемкости (C_p) для двух образцов, приготовленных по различным технологиям. Оба образца демонстрируют широкий пик теплоемкости с максимумом при $T = 706$ К. Наблюдаемое отклонение между значениями теплоемкости для данных образцов не превышает четырех процентов и находится в пределах погрешности используемого метода. Обратим внимание, что максимум теплоемкости не совпадает с точкой спинового кроссовера 800К, что заставляет искать другой механизм формирования этого максимума. Положение пика теплоемкости и ее значение согласуются с данными, представленными в [5].

В параграфе 4.4. проводится сравнение экспериментально полученных данных с результатами теоретических расчетов LDA + GTB величины диэлектрической щели и перехода диэлектрик – металл, сделанных Орловым Ю.С. (ИФ СО РАН).

По результатам расчетов зонной структуры построена зависимость диэлектрической щели E_g от температуры (рисунок 11) и проведено сравнение с экспериментальными данными по молярной теплоемкости.

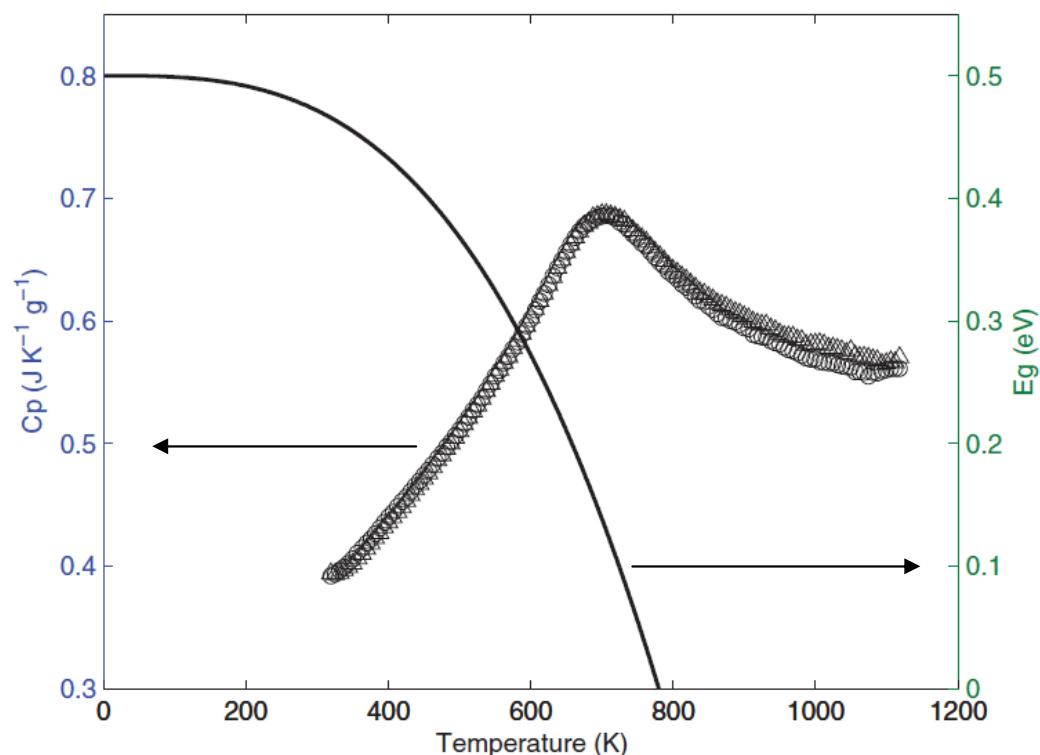


Рисунок 11. Температурные зависимости теплоемкости и вычисленной диэлектрической щели E_g .

Из-за зависимости спиновой щели Δ_S от температуры (рисунок 9) в GdCoO_3 , диэлектрическая щель E_g уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю при $T_{IMT} \approx 780$ К. Из рисунка 11 видно, что размытый максимум температурной зависимости теплоемкости C_p связан с переходом диэлектрик – металл. Размытость максимума теплоемкости, также как и перехода диэлектрик – металл, имеет место в связи с сильными температурными флуктуациями электронов при малой диэлектрической щели вблизи T_{IMT} .

Необходимо отметить, что переход из диэлектрического состояния в металлическое, а вернее, в полуметаллическое, не является в GdCoO_3 фазовым переходом, диэлектрическая щель не является термодинамическим параметром порядка.

В пятой главе на основе уравнения Берча – Мурнагана сделана оценка зависимости спиновой щели от объема элементарной ячейки для ряда LnCoO_3 (Ln = лантан или лантаноид). Используя экспериментальные данные по $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.5; 0.8; 1$) для магнитной восприимчивости кобальта, определена концентрационная зависимость спиновой щели.

В параграфе 5.1 рассмотрено влияние химического давления на спиновую щель и из уравнения состояния Берча-Мурнагана рассчитана величина спиновой щели в недопированных редкоземельных кобальтитах.

При замещении лантана редкоземельным ионом с другим ионным радиусом возникает дополнительное химическое давление, которое действует эквивалентно внешнему. Поэтому, если замещающий элемент имеет ионный радиус, меньший, чем у РЗМ-ионов исходного соединения, замещение будет приводить к дополнительной стабилизации низкоспинового состояния или другими словами к увеличению спиновой щели Δ_s .

Величину дополнительного химического давления P , возникающего при лантаноидном сжатии, находим из уравнения состояния Бёрча – Мурнагана [6], которое для перовскитов можно представить в виде

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (7)$$

где B_0 - эмпирический параметр, имеющий смысл изотермического модуля всестороннего сжатия. Используя литературные данные, формулу для расчета зависимости кристаллического поля от давления

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha_\Delta P \quad (8)$$

и выражение зависимости спиновой щели Δ_s от межатомного расстояния, определяемого величиной 2Δ , и величиной щели, определяемой энергией кулоновского взаимодействия Δ_{at} :

$$\Delta_s = \Delta_{at} + 2\Delta, \quad (9)$$

а также, выражение для параметра Δ , различающего в результате лантаноидного сжатия, которое можно записать, например, для LaCoO_3 и GdCoO_3 в виде

$$\Delta_s(\text{Gd}) = \Delta_s(\text{La}) + 2(\Delta(\text{Gd}) - \Delta(\text{La})) \quad (10)$$

мы рассчитали зависимость объема элементарной ячейки кобальтита LnCoO_3 $V(\text{Ln})$ от замещающего лантан редкоземельного иона и аналогичную зависимость спиновой щели $\Delta_s(\text{Ln})$ (рисунок 12).

Подобные расчеты были проведены также для зависимости объема элементарной ячейки и спиновой щели Δ_s от концентрации Gd в $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$) (рисунок 13).

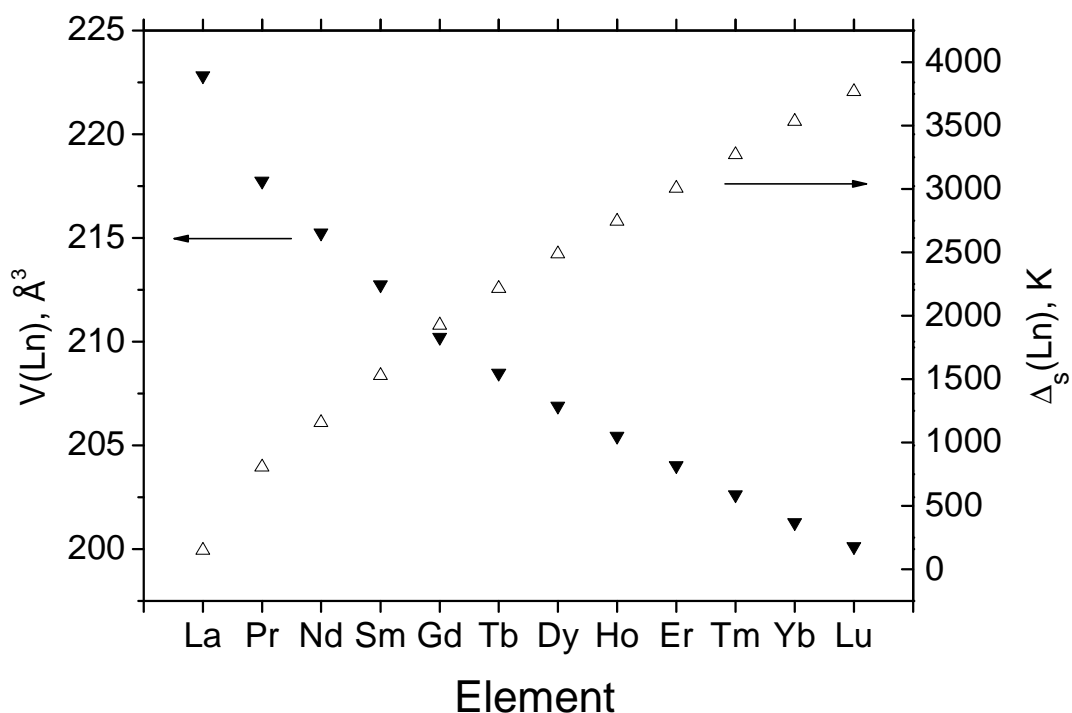


Рисунок 12. Зависимость объема элементарной ячейки кобальтита LnCoO_3 $V(\text{Ln})$ от замещающего лантан редкоземельного иона (черные треугольники) и аналогичная зависимость спиновой щели $\Delta_s(\text{Ln})$ (белые треугольники).

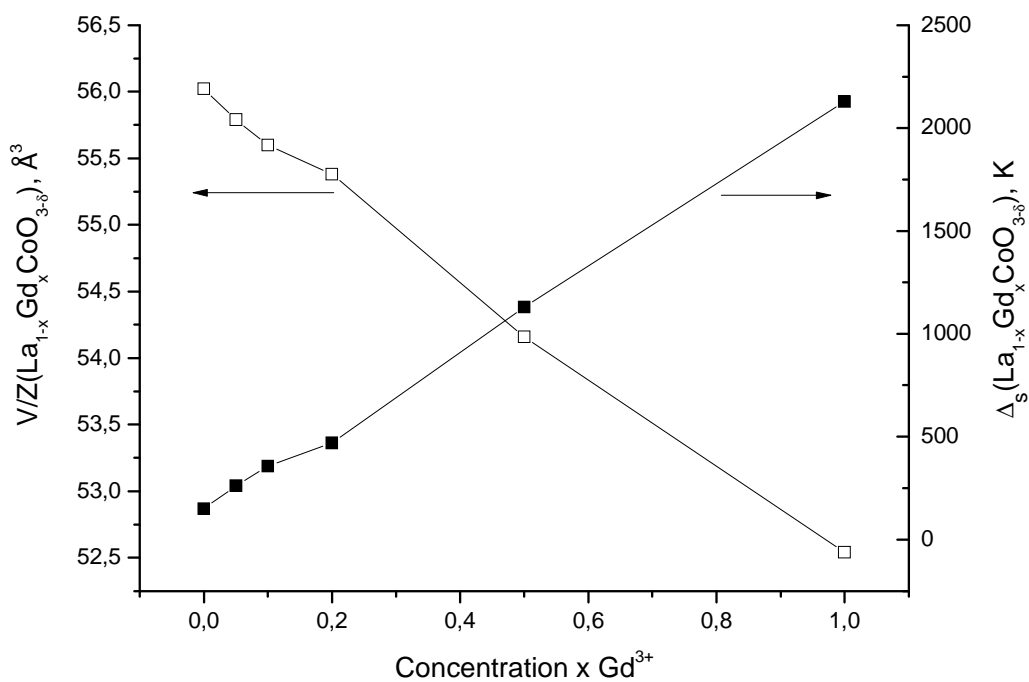


Рисунок 13. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации Gd в $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$) (белые квадраты) и аналогичная зависимость спиновой щели Δ_s (черные квадраты).

В параграфе 5.2. исследуется влияние частичного изовалентного замещения в составе $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ на температурно и концентрационно зависящую спиновую щель и сравниваются результаты, полученные различными способами.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5$) в широком температурном диапазоне представлены на рисунке 14 в виде точек.

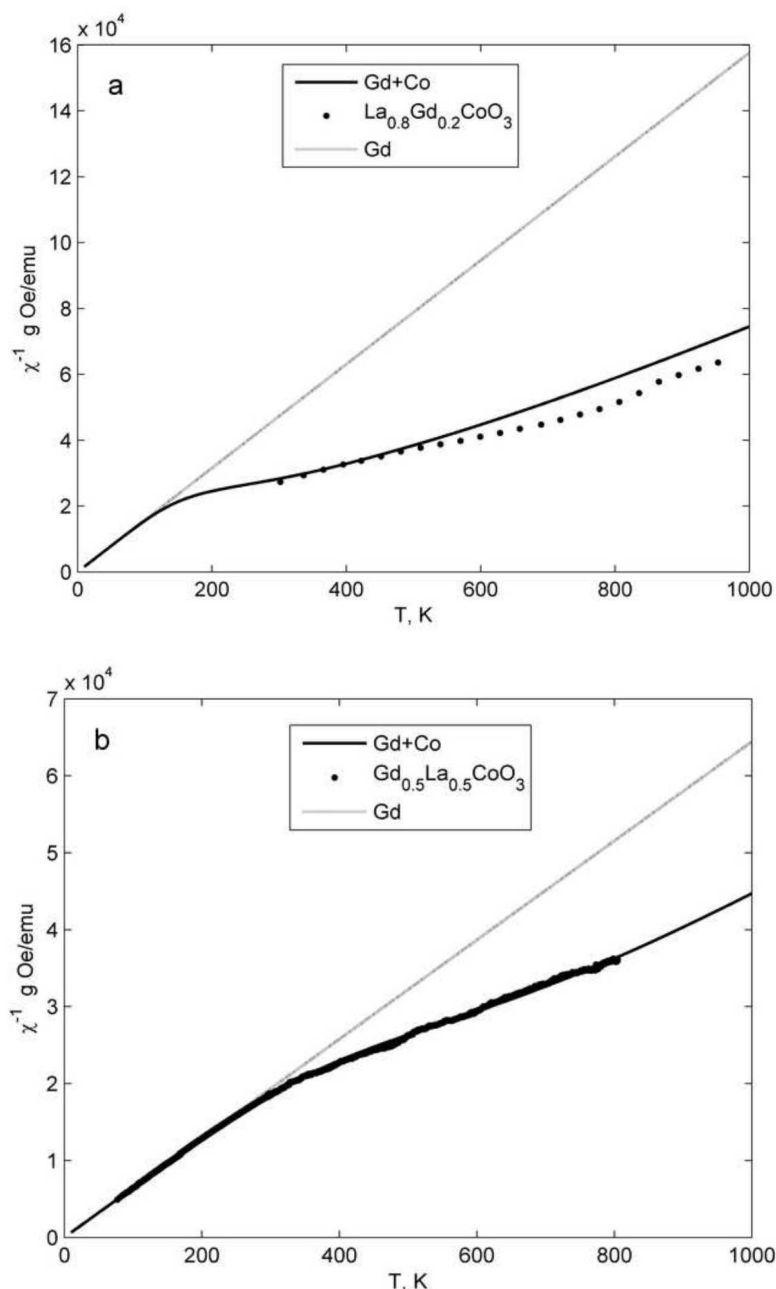


Рисунок 14. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, измеренной в поле 5 кЭ (темные круги) и вклад ионов Gd^{3+} (серая линия). Рассчитанная обратная восприимчивость – (сплошная черная кривая) с эффективным моментом Co^{3+} , зависящим от температуры.

Так как лантан является немагнитным материалом, полная намагниченность замещенных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ может быть, как и в случае с недопированным GdCoO_3 , представлена суммой двух членов:

$$M_{\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3} = M_{\text{Gd}} + M_{\text{Co}} \quad (11)$$

Проводя вычисления аналогично сделанным в параграфе 4.2 и найдя подгоночные параметры, мы рассчитали обратную магнитную восприимчивость для составов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5$), представленную на рисунке 14 сплошной черной линией и построили температурные зависимости спиновой щели для этих составов (рисунок 15).

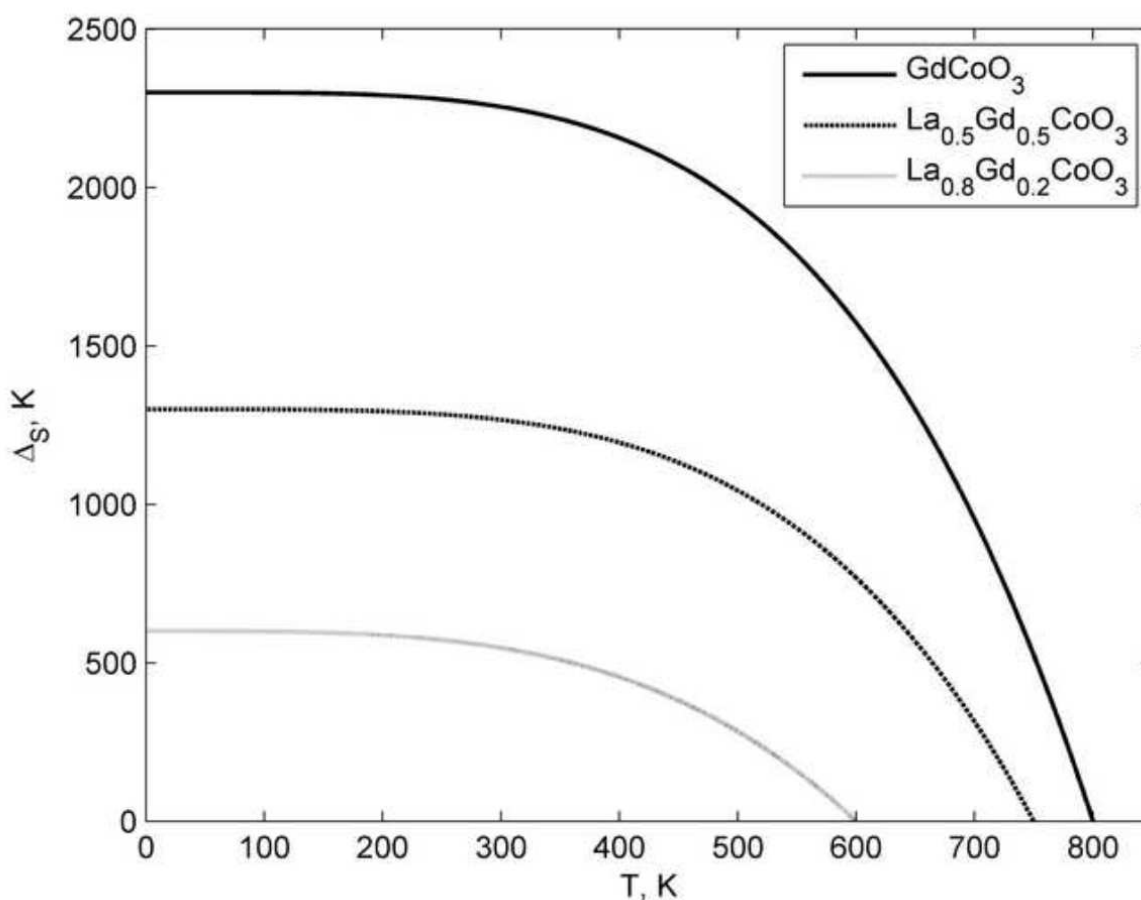


Рисунок 15. Температурная зависимость спиновой щели Δ_S , рассчитанной на основании значений подгоночных параметров, полученных из магнитной восприимчивости χ для образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5, 1$).

Сравнивая значения спиновой щели Δ_0 , полученные в результате описанных выше вычислений и при использовании уравнения Берча-Мурнагана, рассмотренного в предыдущем параграфе, мы получили хорошее согласие в значениях, полученных двумя разными способами.

Таким образом, магнитные исследования твердых растворов составов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ показали, что существует возможность контроля значения спиновой щели, изменяя объем элементарной ячейки. Хорошее согласие в результатах, полученных двумя независимыми методами, подтверждает правильность подходов при расчетах спиновой щели для составов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при различных x .

В заключении диссертации приведены основные результаты работы и выводы.

Выводы

1. Методом твердофазного синтеза получена серия высококачественных поликристаллических образцов $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8$). Содержание примесных фаз в $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ по данным рентгеноструктурного анализа не более 3%. Отклонение от стехиометрии в $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ мало ($\delta < 0,01$).
2. По данным рентгеновской дифракции обнаружено сосуществование двух типов доменов в GdCoO_3 при промежуточных температурах $200 \div 700$ К, имеющих одинаковую симметрию решетки, но отличающихся параметром “b” кристаллической решетки. Согласно первопринципным GGA расчетам, эти домены соответствуют двум возможным состояниям GdCoO_3 с высокоспиновым и низкоспиновым состояниями Co^{3+} .
3. Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в GdCoO_3 в области низких температур выявили спин – флоп переход. Построена зависимость температуры Нееля от величины приложенного магнитного поля, $T_N = 3.3$ К при $H = 0$. Магнитный порядок обусловлен упорядочением спинов Gd^{3+} . Определен параметр обменного взаимодействия $J_{\text{Gd-Gd}} \approx - 0.11$ К.
4. Для синтезированных образцов выполнены измерения магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур $2 - 1000$ К. Вычитанием парамагнитного вклада Кюри – Вейсса от ионов Gd^{3+} найден вклад от ионов Co^{3+} , немонотонно растущий с ростом температуры. Показано, что вклад от ионов Co^{3+} может быть представлен обобщенным законом Кюри – Вейсса с эффективным магнитным моментом, пропорциональным доле высокоспиновых состояний Co^{3+} . Из сравнения экспериментальных данных найдена температурная зависимость спиновой щели, обращающаяся в нуль в точке спинового кроссовера при $T_S = 800$ К.
5. Измерения молярной теплоемкости обнаружили пик с максимумом в точке $T_C = 706$ К, вблизи которой, согласно теоретическим расчетам LDA + GVB, диэлектрическая щель обращается в нуль и происходит размытый переход диэлектрик – металл.
6. Установлена необычная связь аномально большого коэффициента теплового расширения GdCoO_3 с изменением спинового состояния ионов Co^{3+} . Тепловое расширение решетки приводит к уменьшению спиновой щели и росту концентрации высокоспиновых состояний. С другой стороны, больший ионный

радиус высокоспинового Co^{3+} приводит к дополнительному росту объема при нагревании. В результате вклад от флуктуаций мультиплетности в коэффициент теплового расширения на порядок превосходит обычный вклад от ангармонизма.

7. На основе уравнения состояния Берча – Мурнагана сделана оценка спиновой щели от объема элементарной ячейки, возникающей из – за лантаноидного сжатия в ряду LnCoO_3 . Экспериментальное определение спиновой щели для $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ и GdCoO_3 подтвердило сделанную оценку и показало возможность управления величиной спиновой щели за счет изменения состава в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Благодарности. Автор благодарен Соловьеву Л.А. (ИХХТ СО РАН, данные по рентгеновской дифракции, их обработка и уточнение), Верещагину С.Н. (ИХХТ СО РАН, измерение теплоемкости и кислородной нестехиометрии), Великанову Д.А. (ИФ СО РАН, измерение магнитного момента при низких температурах), Орлову Ю.С. (ИФ СО РАН, теоретические расчеты LDA + GTB), Федорову А. С. и Кузубову А.А (ИФ СО РАН, теоретические расчеты DFT – GGA) за возможность использовать данные при выполнении диссертационной работы.

Отдельная благодарность Перову Н.С. (кафедра магнетизма МГУ, г. Москва) за предоставление установки для высокотемпературных магнитных измерений и обучению работы на ней.

Особенная благодарность научному руководителю Овчинникову С.Г. за поддержку, понимание, советы и помощь в написании диссертации.

Список цитируемой литературы:

1. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела// Наука. – Москва. – 1978. – С. 792.
2. 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, S.G. Ovchinnikov. Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in GdCoO_3 : Experiment and theory// *Physical Review B*. – 2013. – V.88. – article № 235105.
3. Z. Ropka, R. J. Radwanski. 5D term origin of the excited triplet in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2003. – V.67. – article № 172401.
4. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, T.T.M. Palstra. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 // *European Physical Journal B*. – 2005. – V.47. – P. 213 – 220.
5. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi. Evolution of electronic states in RCoO_3 (R = rare earth): Heat capacity measurements. // *Physical Review B*. – 2008. – V.77. – article № 094402.
6. F.G. Birch. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. // *Physical Review*. – 1947. – V.71. – P. 809 – 824.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах:

1. В.А. Дудников, Д.А. Великанов, Н.В. Казак, С.Р. Michel, J. Bartolome, A. Azaizo, С.Г. Овчинников, Г.С. Патрин. Антиферромагнитное упорядочение в РЗМ-кобальтите $GdCoO_3$ // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – С. 74-78.
2. В.А. Дудников, С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Н.В. Казак, К.Р. Мичел, Г.С. Патрин, Г.Ю. Юркин. Вклад ионов Co^{3+} в высокотемпературные магнитные и электрические свойства $GdCoO_3$ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т.141. – С. 966-975.
3. S.G. Ovchinnikov, Yu.S.Orlov, V.A.Dudnikov. Temperature and field dependent electronic structure and magnetic properties of $LaCoO_3$ and $GdCoO_3$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V.324. – P. 3584 – 3587.
4. 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. Structural properties and high temperature spin and electronic transitions in $GdCoO_3$: experiment and theory// Physical Review B. – 2013. – V.88. – article № 235105.

Публикации в сборниках трудов конференций:

1. Yu.S. Orlov, S.G. Ovchinnikov, V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, A.A. Kuzubov. Structural properties and high temperature spin and electron transition in $GdCoO_3$: experiment and theory. // V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. 15 – 21 September 2013, Russky Island, Vladivostok, Russia (EastMag – 2013) – Abstracts – P. 200.
2. S.G. Ovchinnikov, Yu.S. Orlov, V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, N.V. Kazak, V.N. Voronov, L.A. Solovyov, A.G. Anshits, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina, N.S. Perov, R.Yu Babkin, K.V. Lamonova, Yu.G. Pashkevich, A.A. Kuzubov. Magnetic, electronic and structural properties off Mott insulators close to spin crossover. // V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. 15 – 21 September 2013, Russky Island, Vladivostok, Russia (EastMag – 2013) – Abstracts – P. 28.
3. V.N. Voronov, S.G. Ovchinnikov, V.A. Dudnikov, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina. Synthesis some oxides with structure type perovskite. // International Conference “Functional Materials”, September 29 – October 5, 2013 (ICFM’2013), Partenit, Crimea, Ukraine – Abstracts – P. 488.
4. S.G. Ovchinnikov, Yu.S. Orlov, V.A. Dudnikov, L.A. Solovyov, A.G. Anshits, S.N. Vereshchagin, N.S. Perov. Magnetic and electronic properties of Mott insulators close to spin crossover. // Moscow International Symposium of Magnetism (MISM) 29 June – 3 July 2014. – Abstracts – P. 706.

ДУДНИКОВ ВЯЧЕСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ, МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ В
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Подписано в печать 13.10.2014
формат 60x85/ 16. Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 60. Заказ № 61

Отпечатано в типографии Института Физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН