

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. Киренского
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико–математических
наук, профессор
С.Г. Овчинников

Красноярск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Кобальтиты с химической формулой LnCoO_3 (Ln = лантан или лантаноид) и твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_3$ с изовалентным замещением.....	8
1.2. Особенности электронных свойств составов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$).....	17
1.3. Спиновые кроссоверы	21
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ	29
2.1. Синтез поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ золь – гель методом.....	29
2.2. Получение образцов методом твердофазного синтеза.....	31
2.3. Исследование кристаллической структуры.....	33
2.4. Измерение теплоемкости.....	34
2.5. Измерение намагниченности.....	34
2.6. Оценка кислородной нестехиометрии.....	35
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА GdCoO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$	36
3.1. Структурные свойства GdCoO_3 в широком интервале температур. Сосуществование высокоспинового и низкоспинового состояний в промежуточной области температур	36
3.2. Аномально большое тепловое расширение GdCoO_3 в области сосуществования двух спиновых состояний. Связь теплового расширения и флуктуаций мультиплетности	43
3.3. Структурные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$).....	47

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ $GdCoO_3$	49
4.1. Низкотемпературное магнитное поведение $GdCoO_3$. Спин-флоп переход и магнитная фазовая диаграмма.....	49
4.2. Высокотемпературное магнитное поведение $GdCoO_3$. Вклад ионов Co^{3+} в магнитные свойства $GdCoO_3$	56
4.3. Молярная теплоемкость.....	64
4.4. Сравнение экспериментальных данных с результатами LDA + GTB – расчета электронной структуры и диэлектрической щели.....	65
ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ СПИНОВОЙ ЩЕЛИ ОТ ОБЪЕМА ДЛЯ СОСТАВОВ $La_{1-x}Gd_xCoO_3$	69
5.1. Влияние химического давления на спиновую щель: оценка из уравнения Берча-Мурнагана.....	69
5.2. Высокотемпературное магнитное поведение $La_{1-x}Gd_xCoO_3$: определение температурно и концентрационно зависящей спиновой щели.....	73
ВЫВОДЫ	79
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	81

ВВЕДЕНИЕ

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, эти материалы обладают высокой электронно-ионной проводимостью, что создает предпосылки для возможности применения этих материалов в качестве ТОТЭ (твёрдооксидный топливный элемент), кислородных мембран, катализаторов в процессах окисления метана и газовых сенсоров.

Физика явлений, протекающих в РЗМ–кобальтатах чрезвычайно разнообразна. Поэтому, не смотря на обилие исследовательского материала в научных журналах и тезисах научных конференций посвящённого кобальтатам редкоземельных элементов, многие вопросы в данный момент не решены до конца. Помимо проблемы спинового состояния ионов Co^{3+} , интерес представляет также изучение вкладов в физические свойства кобальтитов, которые привносятся 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.

В качестве модельных материалов для исследования роли сильных электронных корреляций, гибридизации, зарядового и спинового упорядочения в формировании электронных состояний могут рассматриваться соединения на основе LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) с валентной формулой $\text{Ln}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. В отличие от обычного фиксированного электронного состояния иона переходного металла, при котором полное квантовое число J , а также число электронов на 3d-орбиталях

имеют определённые значения, в этих оксидах ион кобальта может иметь различные спиновые состояния, находясь в низкоспиновом (LS, $S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$), среднеспиновом (IS, $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$) или высокоспиновом (HS, $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$) состоянии. Флуктуации между этими состояниями, названные С.В. Вонсовским более 50 лет назад флуктуациями мультиплетности, приводят к особенностям магнитных, электрических и структурных свойств кобальтитов. К тому же, редкоземельным кобальтитам свойственно наличие дефицита по кислороду, приводящий к тому, что ион кобальта может иметь не только различные спиновые состояния при фиксированной валентности, но и различную валентность, что еще более усложняет изучение данных соединений.

В связи с вышеизложенным, целью данной 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 полученных результатов с результатами теоретических расчетов.

Для достижения поставленной цели надо решить следующие задачи:

1. Синтезировать серию высококачественных поликристаллических образцов $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8$) с минимальной нестехиометрией по кислороду.

2. Используя данные рентгеновской дифракции в широком интервале температур, исследовать возможное сосуществование 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 и практическая значимость. Результаты настоящей работы внесут вклад в развитие существующих представлений о спиновых переходах ионов Co^{3+} в редкоземельных кобальтитах и влиянии ионов гадолиния на формирование магнитных свойств образцов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Полученная информация поможет лучше понять фундаментальные процессы, происходящие в исследуемых материалах и может быть использована для решения практических задач, направленных на усовершенствование магнитных характеристик РЗМ-кобальтитов с изовалентным замещением.

Личный вклад автора заключается в получении образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ методом твердофазного синтеза, измерении намагниченности образцов в высокотемпературном диапазоне от 300 до 900 К, анализе набора экспериментальных данных, определении вкладов от ионов гадолиния и кобальта в полную 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 кобальтитах с использованием уравнения Берча – Мурнагана.

Структура и объем работы.

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

Работа состоит из 5 глав. **Первая глава** посвящена текущему состоянию исследований кобальтитов со структурой перовскита. Дается краткое описание их физических свойств и возможностей практического применения. Обсуждаются 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.

Третья глава содержит результаты структурных исследований и сравнение 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 четвертой главе рассмотрены результаты магнитных измерений в широком диапазоне температур 4 – 1000 К исследуемых образцов, выделяется вклад ионов гадолиния и кобальта, и из сравнения с экспериментальными данными найдена температурная зависимость спиновой щели, представлены данные по молярной теплоемкости, проводится сравнение с результатами теоретических расчетов LDA + GVB величины диэлектрической щели и перехода диэлектрик – металл.

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. Оба метода дали близкие значения спиновой щели.

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Кобальтиты с химической формулой LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{лантан или лантаноид}$) и твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_3$ с изовалентным замещением

Интерес к соединениям LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) проявился благодаря необычной температурной зависимости магнитной восприимчивости LaCoO_3 . На рисунке 1 представлены зависимости $\chi(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ из одной из ранних работ [1] и более поздней работы (рисунок 2) [2]. Аналогичные зависимости представлены во многих работах, в том числе и в работе [3].

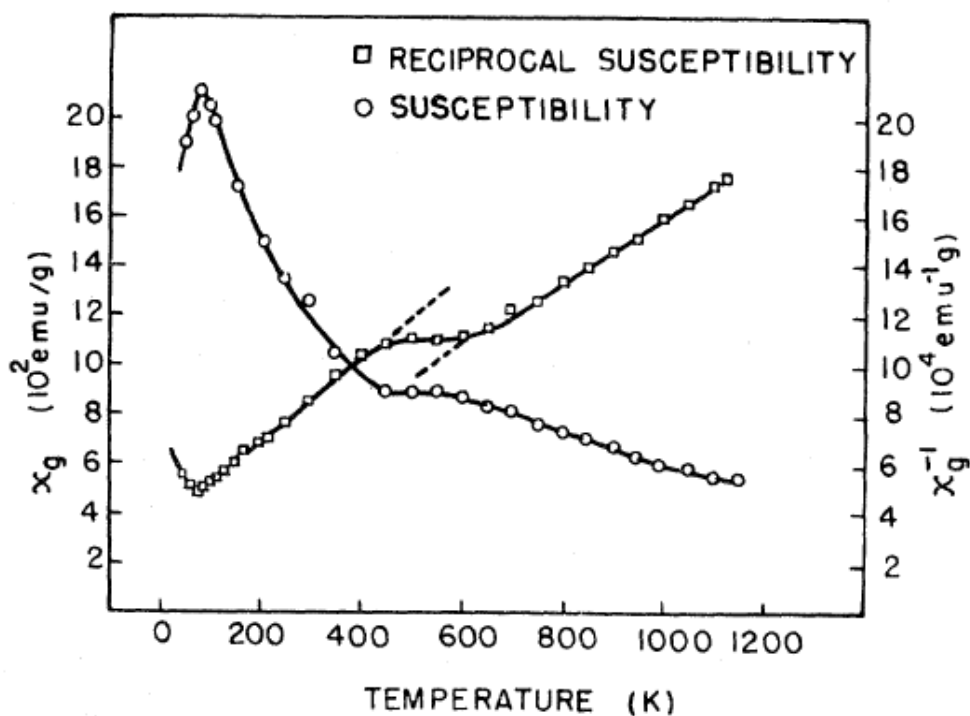


Рисунок 1 . Графические зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости от температуры для LaCoO_3 [1].

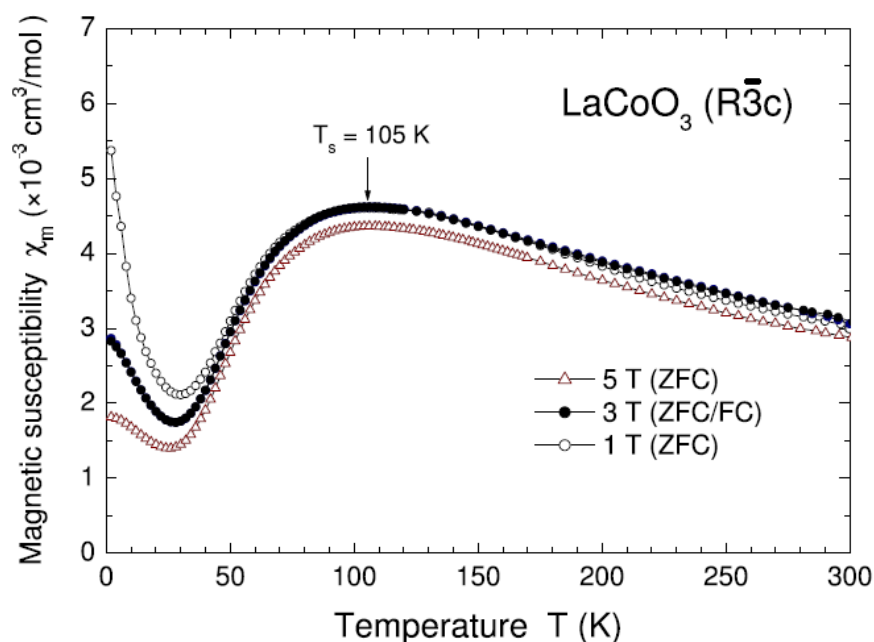


Рисунок 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $\chi_m(T)$ в полях 1 Т, 3 Т и 5 Т (охлаждение в нулевом поле) и в поле 3 Т (охлаждение в поле 3 Т) [2].

Из графиков видно (рисунок 1), что температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет два широких максимума при $T_1 \approx 100 \text{ K}$ и $T_2 \approx 500 \text{ K}$, а при высокой температуре плавно уменьшается. Дальнейшие активные исследования магнитных свойств других соединений ряда LnCoO_3 показали, что для них наблюдаются те же особенности в поведении магнитной восприимчивости, что и для LaCoO_3 [4-10], только аномалии в поведении $\chi(T)$ смещаются в область более высоких температур и сильнее сглажены.

Изучение структурных характеристик методами рентгеновской [11-17] и нейтронной дифракции [18,19] показывает, что элементарная ячейка LaCoO_3 при комнатной температуре имеет перовскитоподобную ромбоэдрически искаженную структуру (рисунок 3 (а)), относится к пространственной группе $R\bar{3}c$ и включает в себя две формульные единицы.

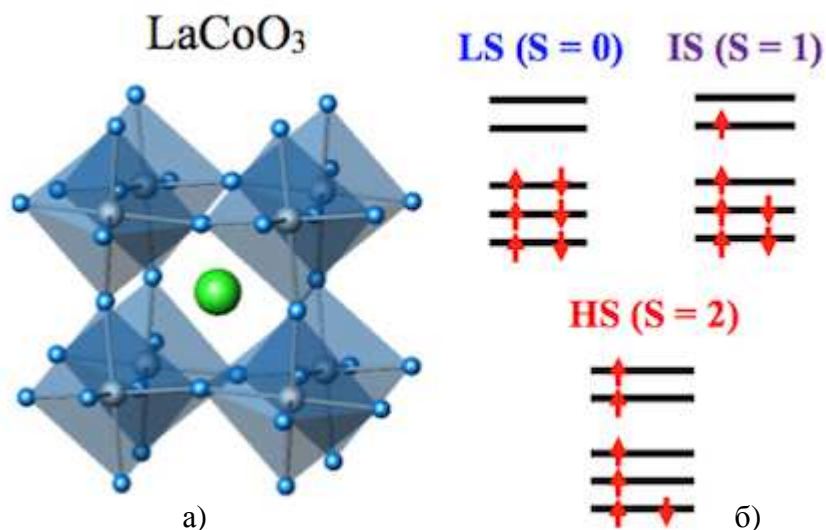


Рисунок 3. Кристаллическая структура LaCoO_3 (а) и схема возможного спинового упорядочения (б).

Кристаллическая решетка других соединений ряда LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$) относится к пространственной группе $Pbnm$ и имеет различные ромбические искажения. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Минимальные искажения характерны для состава NdCoO_3 , обладающего практически кубической структурой.

В соединениях LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) редкоземельный ион Ln^{3+} находится в окружении несколько искаженного кубооктаэдра, состоящего из 12 ионов кислорода, а ион кобальта образует октаэдрические комплексы CoO_6 .

Из-за уменьшения ионного радиуса редкоземельного элемента, с возрастанием порядкового номера лантаноида происходит так называемое «лантаноидное сжатие» - объем элементарной ячейки линейно уменьшается.

На рисунке 4 приведены данные измерений температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения α кристаллической решетки [13]. Видно, что редкоземельные кобальтиты проявляют аномальное тепловое расширение и структурные искажения немонотонно изменяются с температурой, α имеет максимумы, положение которых коррелирует с особенностями в поведении магнитной восприимчивости и проводимости.

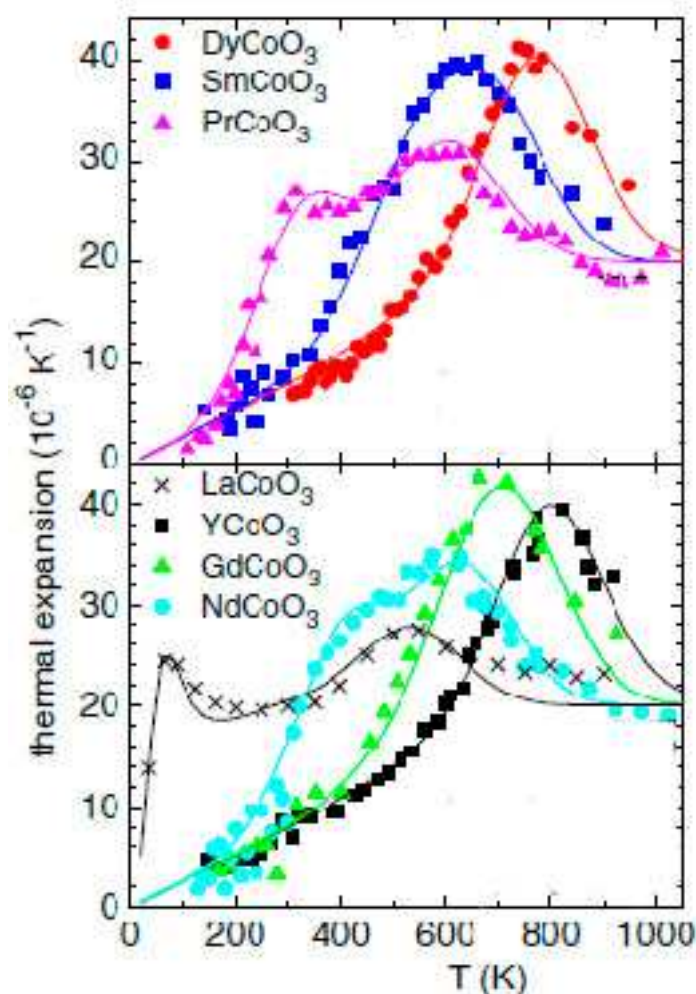


Рисунок 4. Коэффициент линейного термического расширения α для LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) [13].

Электрическое сопротивление РЗМ–кобальтитов значительно уменьшается с повышением температуры (рисунок 5). Эта температурная зависимость не подчиняется простому активационному закону. Величина $d \ln \rho / d(T^{-1})$, являющаяся энергией активации, для ряда недопированных соединений LnCoO_3 немонотонно изменяется с температурой и имеет максимум (рисунок 6), положение которого, также как и положение максимума для коэффициента линейного расширения α , коррелирует с высокотемпературным переходом в магнитной восприимчивости.

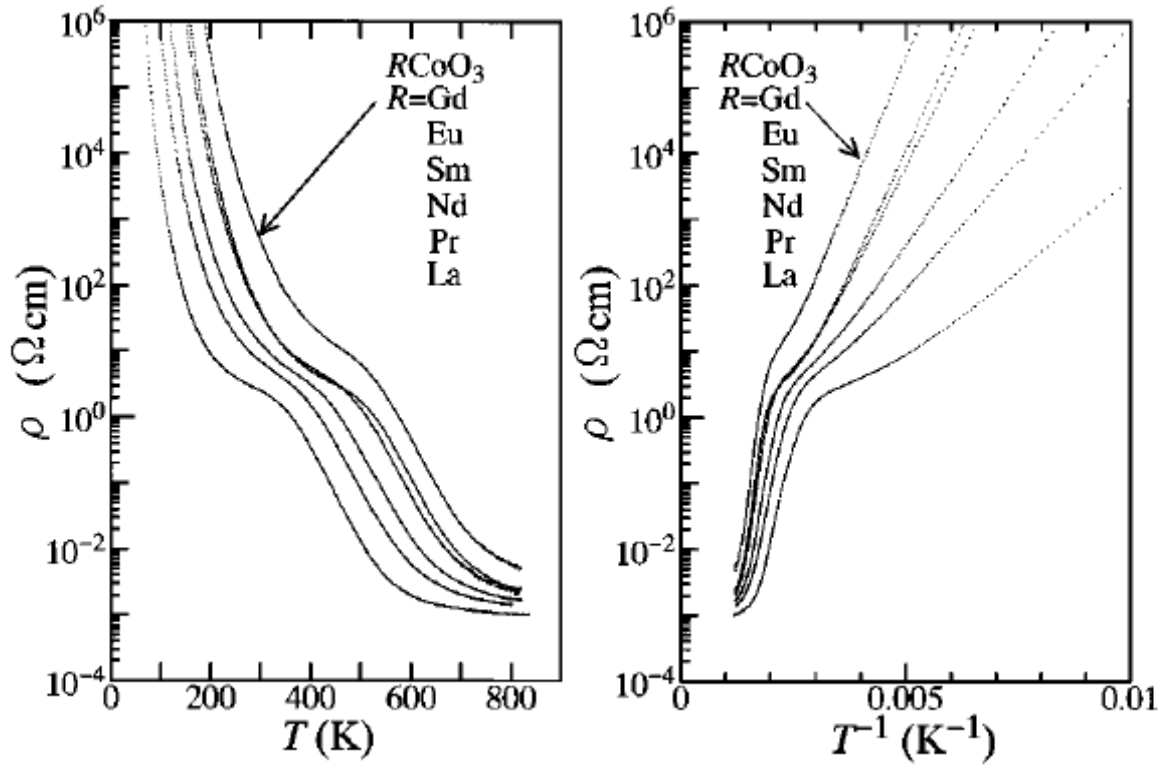


Рисунок 5. Зависимость электросопротивления (ρ) от температуры (левый график) и от обратной температуры (правый график) [25].

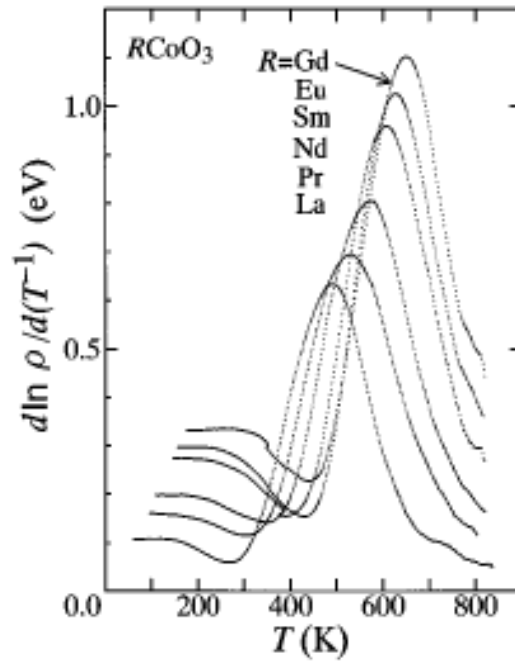


Рисунок 6. Зависимость величины $d \ln \rho / d(T^{-1})$ от температуры для серии $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ и Gd) [25].

При низких температурах редкоземельные кобальтиты обладают прыжковой проводимостью, характерной для диэлектриков Мотта [11, 26]. Значительное падение сопротивления в области температур выше 500 К привело к тому, что высокотемпературная аномалия магнитной восприимчивости стала рассматриваться как соответствующая переходу диэлектрик – металл.

На рисунке 7 представлена фазовая диаграмма соединений ряда $R\text{CoO}_3$ как функция ионного радиуса $R(r_R)$.

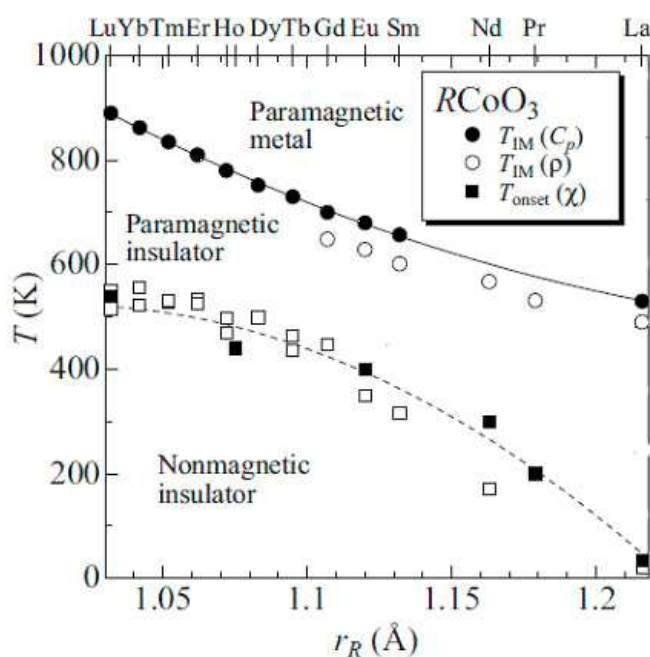


Рисунок 7. Электронная фазовая диаграмма соединений ряда $R\text{CoO}_3$ [27]. Темные квадраты – температуры начала перехода спинового состояния, определенные из данных магнитной восприимчивости. Для $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ данные взяты из [7], для $R = \text{Eu}$ из [28], для $R = \text{Y}, \text{Lu}$ из [29]. Светлые и темные круги показывают температуры переходов диэлектрик – металл, полученных из значений теплоемкости для $R = \text{La}$ [30], $R = \text{Pr} \div \text{Lu}$ [27] и поведения сопротивления [25].

На этой диаграмме выделяются три области – немагнитные диэлектрики, парамагнитные диэлектрики и парамагнитные металлы. Плавность и размытость

переходов между данными состояниями приводит не к классическим фазовым переходам, а к кроссоверам.

Исследования методами рассеяния поляризованных нейтронов [20-23] и сдвига Найта [24], привели к выводу, что при низких температурах ионы кобальта в LaCoO_3 находятся в немагнитном низкоспиновом состоянии. При температуре более 100 К, спиновое состояние кобальта меняется, что влечет за собой как увеличение магнитного момента, так и изменение ионного радиуса ионов Co^{3+} и, соответственно, изменение объема элементарной ячейки.

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 (рисунок 3(б)).

В октаэдрическом кристаллическом поле первоначально пятикратно вырожденный 3d-уровень иона Co^{3+} расщепляется на трехкратно вырожденные t_{2g} -орбитали и двукратно вырожденные e_g -орбитали [31]. Величина расщепления $\Delta = 10Dq$ является параметром кристаллического поля. По правилу Хунда электронная конфигурация d^6 должна соответствовать состоянию с максимальным спином, т.е. HS-состоянию $t_{2g}^4 e_g^2$ со спином $S = 2$. При возрастании кристаллического поля правило Хунда нарушается, что приводит к основному LS-состоянию, имеющему конфигурацию t_{2g}^6 . При этом $\Delta \approx 2$ эВ [32,33]. В этом случае HS-состояние становится ближайшим возбужденным.

В работе [34] впервые была предложена «одностадийная» модель, объясняющая низкотемпературную аномалию магнитной восприимчивости LaCoO_3 как термически активированный спиновый переход из LS-состояния в HS-состояние. Предполагалось, что в случае равенства ионов Co^{3+} в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях образуется магнитная сверхструктура с чередованием этих ионов, соответствующая плато на графике восприимчивости между двумя переходами. Вторая аномалия, согласно этой модели, соответствует переходу полупроводник – металл, разрушению магнитной сверхструктуры и переходу всего кобальта в высокоспиновое состояние с дальнейшим парамагнитным поведением.

Несмотря на то, что многочисленные экспериментальные данные не обнаружили свидетельств, подтверждающих образование сверхструктуры, интерпретация низкотемпературной аномалии как термического заселения возбужденного HS-состояния из низкоспинового LS-состояния преобладает и в настоящее время.

Появление «двухстадийной» модели [35] связано с попытками описать температурную зависимость магнитной восприимчивости при $T > 100$ К законом Кюри-Вейсса, что давало величину спина S более близкую к 1, чем к 2. В этой модели первая аномалия восприимчивости при $T \approx 100$ К интерпретируется как переход из низкоспинового в промежуточнospиновое состояние ($LS \rightarrow IS$), а вторая при $T \approx 500$ К – 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, что подтверждается исследованиями электропроводности [25], фотоэмиссии [36], теплового расширения [37] и удельной теплоемкости [30].

Для промежуточной области температур от 100 К до 500 К нет однозначного доказательства в пользу реализации IS- или HS-состояния. Одни эксперименты [38-40] говорят в пользу промежуточнospинового состояния, другие [32,41-43] в пользу высокоспинового.

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

При частичном замещении одного лантаноида на другой в составах $Ln'_{1-x}Ln''_xCoO_3$ ($La', La'' = La \div Lu$) возникающее химическое давление, действующее эквивалентно внешнему давлению, приводит либо к дополнительной стабилизации низкоспинового состояния (если ионный радиус

замещающего элемента меньше), либо, наоборот, дестабилизирует его (если ионный радиус замещающего элемента больше). Стабилизация низкоспинового состояния приводит к увеличению спиной щели Δ_s , при этом лучше проявляются диэлектрические свойства, а переход диэлектрик – металл происходит при более высоких температурах.

На рисунке 8 представлены – а) зависимость логарифма электросопротивления от величины $1000/T$, б) температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для составов $(Nd_{1-x}Gd_x)CoO_3$ [44], а на рисунке 9 показана температурная зависимость электросопротивления $La_{1-x}Eu_xCoO_3$ как функция от температуры для различных x [28].

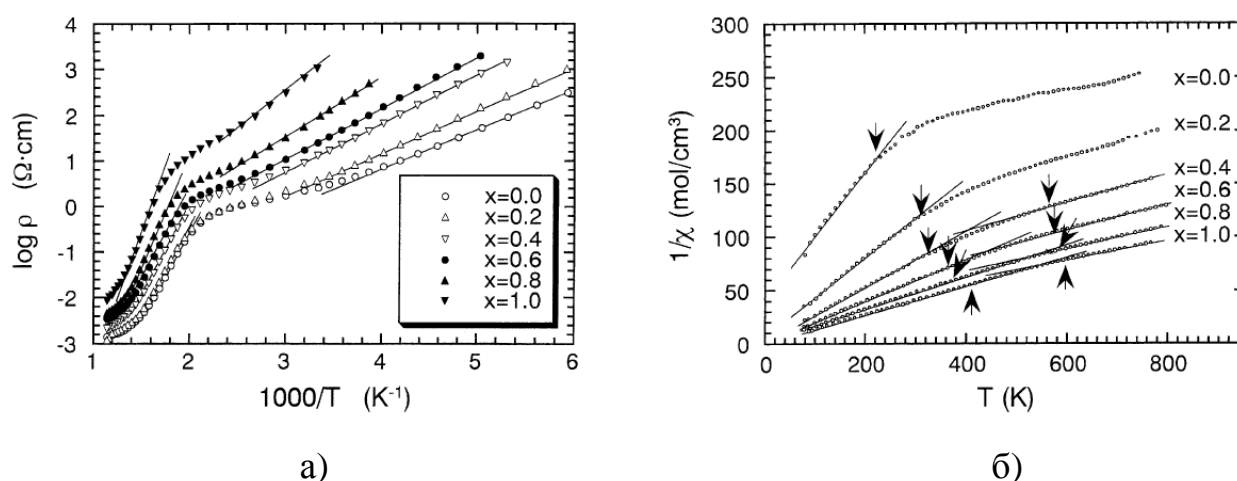


Рисунок 8. Температурные зависимости а) логарифма сопротивления и б) обратной магнитной восприимчивости для $(Nd_{1-x}Gd_x)CoO_3$ при различных x [44].

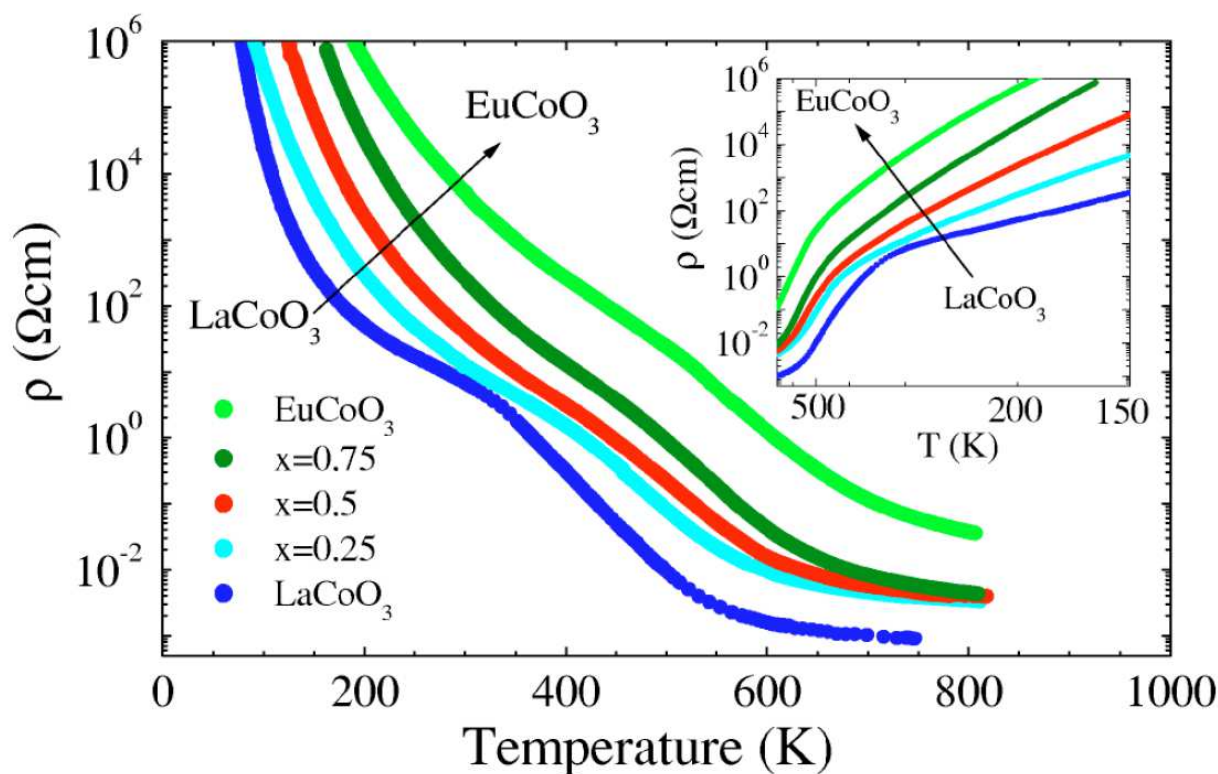


Рисунок 9. Температурная зависимость электросопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ при разных x [28].

Из графиков, представленных на рисунках 8 и 9, видно, что кобальтиты $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} \div \text{Lu}$) с частичным изовалентным замещением, проявляют свойства аналогичные свойствам составов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) при полном замещении одного редкоземельного элемента на другой.

1.2. Особенности электронных свойств составов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Ln} \div \text{Lu}$)

Наблюдаемый плавный переход диэлектрик – металл для соединений ряда LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$) (рисунки 5, 7, 8а, 9) является одной из интересных особенностей перовскитоподобных редкоземельных кобальтитов. Природа этого перехода в базовом представителе этого ряда LaCoO_3 при повышении температуры рассматривалась разными способами – и как термическое заселение e_g -состояний, сопровождающее увеличение длины связи $\text{Co} - \text{O}$ [46], и как сужение полупроводниковой щели между пустыми e_g -состояниями и заполненными t_{2g} -состояниями [47], и как переход порядок – беспорядок в случае

орбитального упорядочения [48]. Сопоставление данных по обычной и оптической проводимости в совокупности с данными по измерению эффекта Холла, произведенными в [32], показало, что обычный сценарий схлопывания диэлектрической щели неприменим к редкоземельным кобальтитам. Все наблюдаемые свойства термически индуцированного перехода металл – диэлектрик (*ИМТ*) после завершения спинового перехода характерны для мотттовского перехода в сильно коррелированных электронных системах.

Как и во всех оксидах переходных металлов, наличие диэлектрической щели обусловлено сильными межэлектронными взаимодействиями *3d*-иона переходного металла. Однако, существенная разница между величиной спиновой щели Δ_s и величиной энергии активации E_a электрической проводимости для низких температур подразумевает, что соединения LnCoO_3 не являются простыми зонными диэлектриками [45]. К примеру, в LaCoO_3 , $\Delta_s \approx 150$ К, а $E_a \approx 0,1$ эВ. Более того, значительное отличие между величиной зарядовой щели $2E_a$ и температурой перехода диэлектрик – металл $T_{ИМТ}$ означает, что этот переход вряд ли может быть просто объяснен в рамках модели узкощелевого полупроводника [25]. Так, для LaCoO_3 $2E_a \approx 2300$ К, а $T_{ИМТ} \approx 550$ К.

Так как большинство оксидов переходных металлов являются системами с сильными электронными корреляциями, имеются определенные трудности в их теоретическом описании. Традиционные одноэлектронные подходы оказываются не в состоянии описать многие свойства этих материалов, так как для их описания необходимо принимать во внимание сильные электронные корреляции и тесную взаимосвязь зарядовых, орбитальных, спиновых и решеточных степеней свободы. Одним из методов, позволяющих это учесть, является обобщенный метод сильной связи (ГТВ) [49] и его *ab initio*-версия LDA+ГТВ [50]. В работе [51], учитывая квазичастичные возбуждения между различными локализованными многоэлектронными состояниями d^{n-1} , d^n , d^{n+1} электронных конфигураций иона переходного металла в кристаллическом поле (рисунок 10), представлены результаты расчетов методом LDA+ГТВ (рисунки 11, 12) электронной структуры

для LaCoO_3 и описан переход диэлектрик-металл, наблюдаемый в этом соединении при $T \approx 500 - 600 \text{ K}$ (рисунок 12).

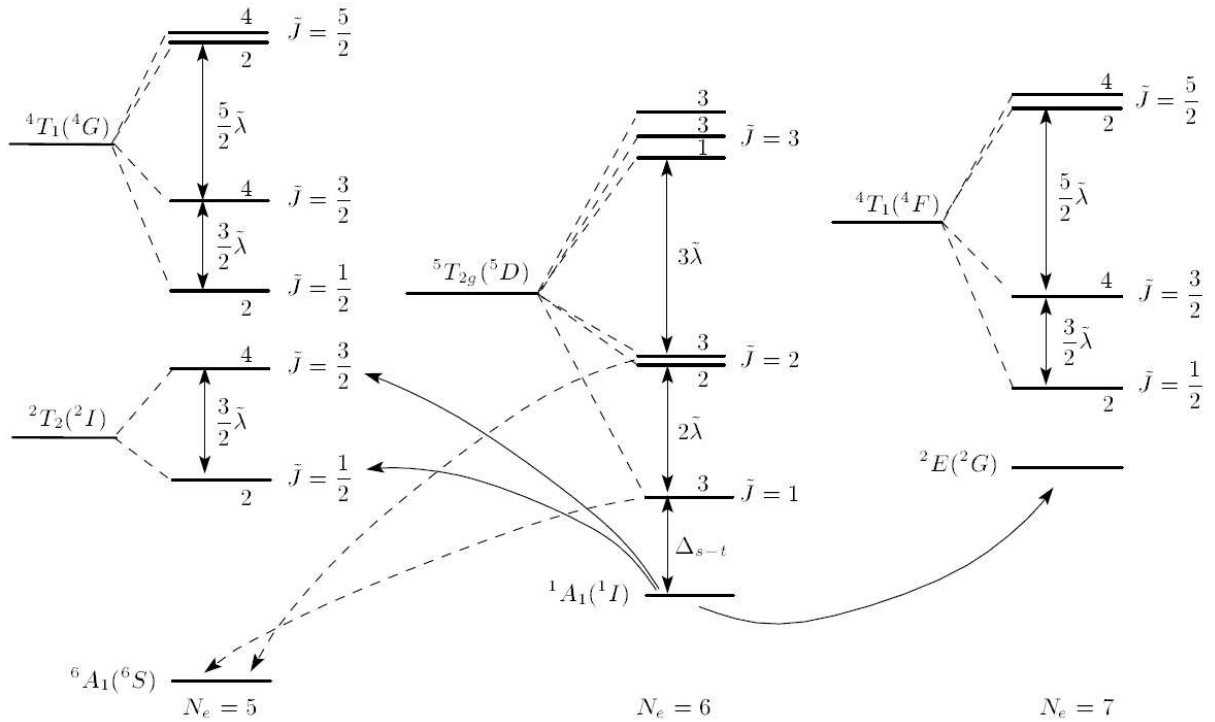
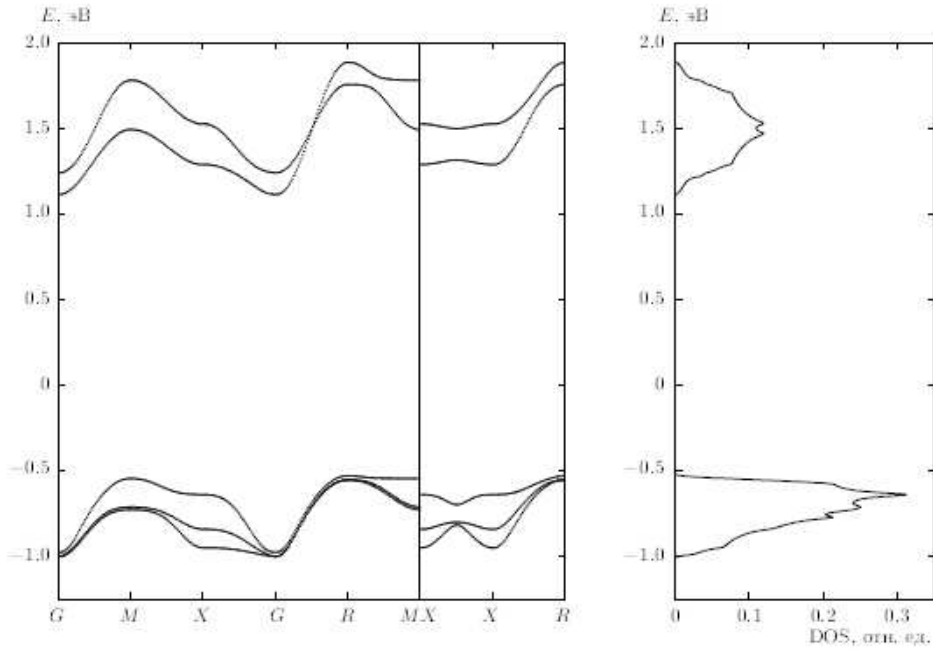
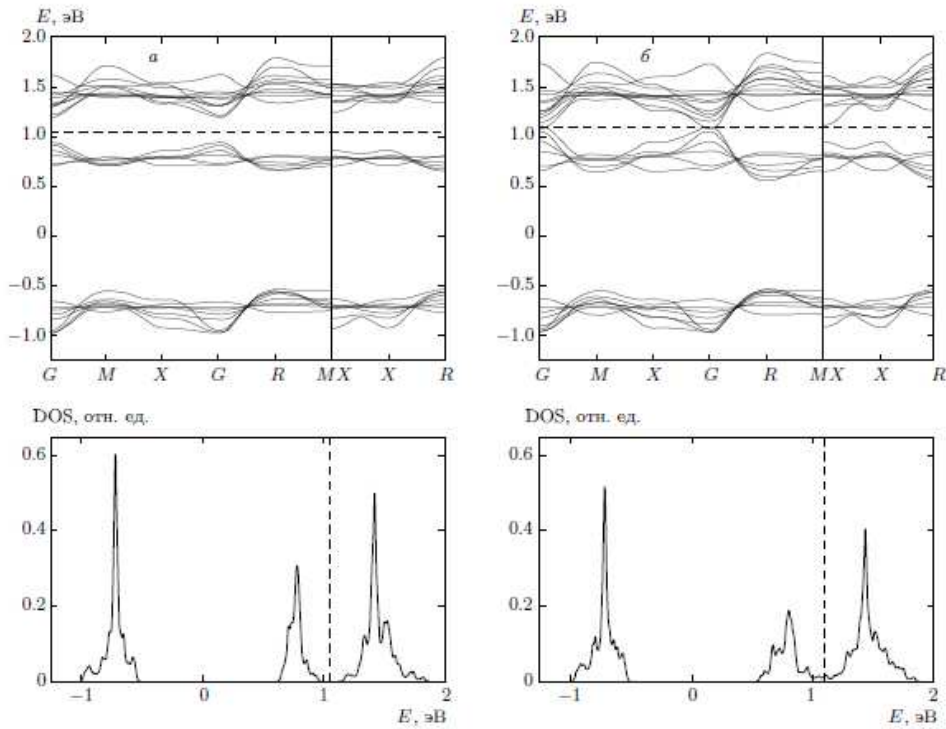


Рисунок 10 [51]. Набор низкоэнергетических термов для d^{N_e} , $N_e = 5, 6, 7$ электронных конфигураций в кристаллическом поле. При $T = 0$ заселен только основной низкоспиновый синглет 1A_1 ($N_e = 6$), фермиевские возбуждения, формирующие дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, обозначены сплошными линиями. Штриховыми линиями отмечены переходы, ответственные за формирование внутрищелевых состояний с ростом температуры. Их спектральный вес определяется заселенностью высокоспинового состояния конфигурации d^6 .



а)



б)

в)

Рисунок 11 [51]. Квазичастичные спектры и плотности состояний а) при $T = 0$, LaCoO_3 – диэлектрик с переносом заряда и с шириной щели $E_g \approx 1.5$ эВ, б) $T = 100$ К, наблюдается рост внутрищелевых состояний, в) $T = 600$ К, зонная структура уже имеет металлический тип.

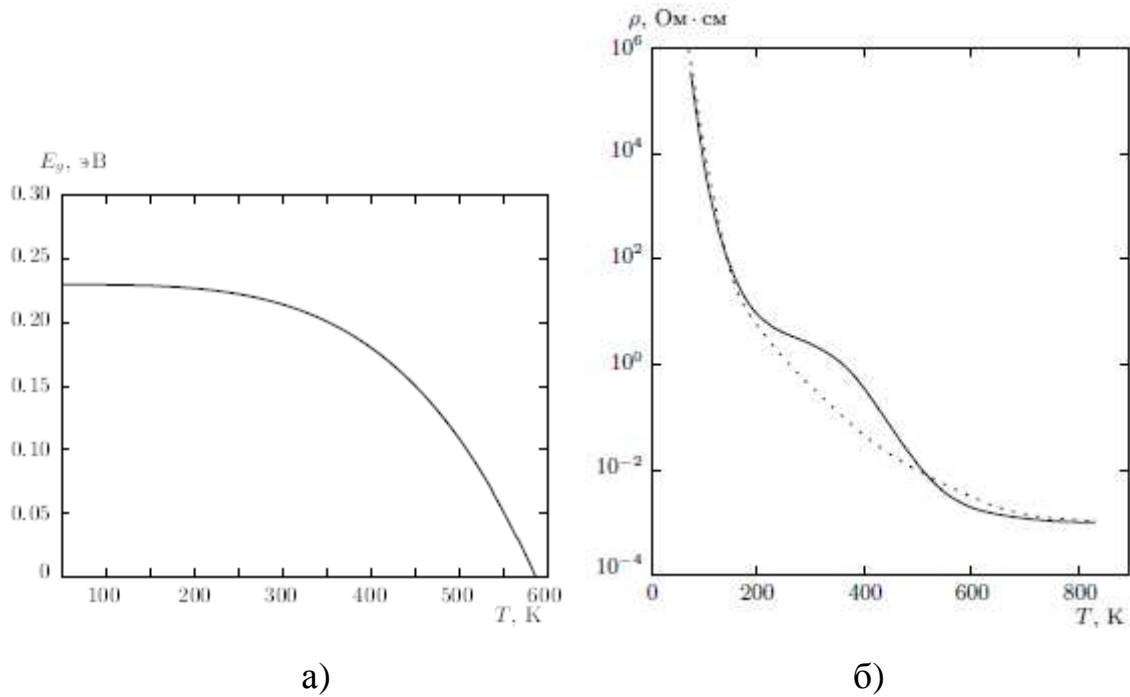


Рисунок 12 [51]. а) Зависимость ширины диэлектрической щели E_g от температуры, $E_g = 0$ при $T = T_{IMT} \approx 587$ К, б) Температурная зависимость сопротивления. Сплошной линией представлены экспериментальные данные [45], пунктирной – полученные нами теоретически.

Аналогичные расчеты квазичастичного спектра для состава $GdCoO_3$ для различных значений температур, показывающие появление новых зон как внутри щели, так и внутри валентной зоны и зоны проводимости, уменьшающие энергию диэлектрической щели, приведены в [54].

1.3. Спиновые кроссоверы

Явление спинового кроссовера заключается в изменении спинового состояния иона переходного 3d-металла в кристалле. Для ионов Fe^{3+} и Co^{3+} в перовскитоподобных структурах на основе оксидов кобальта переключение спинового состояния происходит в октаэдрическом окружении лигандов – ионов O^{2-} . Спиновый кроссовер может индуцироваться и управляться изменением температуры, давления, световым облучением и т.д..

Спиновый кроссовер был открыт Камби почти 80 лет назад [69]. Он исследовал зависимость электронных состояний $\text{Fe(III)tris(dithiocarbamate)}$ от температуры, которая определялась величиной и поведением поля лигандов. После того, как спустя тридцать лет было обнаружено, что в двухвалентном железе с изменением температуры также происходит изменение спинового состояния [70], началось активное изучение явления спинового перехода. Спиновый переход был обнаружен в комплексах двух- и трехвалентного железа, двух- и трехвалентного кобальта, никеля и хрома [71,72]. С конца шестидесятых годов прошлого века в связи с попытками записи и хранения информации на молекулярном уровне, наиболее пристальное внимание уделялось исследованиям спинового кроссовера в соединениях с двухвалентным железом. В настоящее время широко изучаются комплексы всех 3d-ионов.

Для понимания природы спинового перехода можно обратиться к диаграммам Танабе – Сугано для ионов переходных металлов в октаэдрических комплексах, которые образуются в перовскитоподобных материалах. На рисунке 13 и рисунке 14 приведены – зависимости энергии различных термов от величины кристаллического поля для ионов Fe^{3+} и Co^{3+} соответственно.

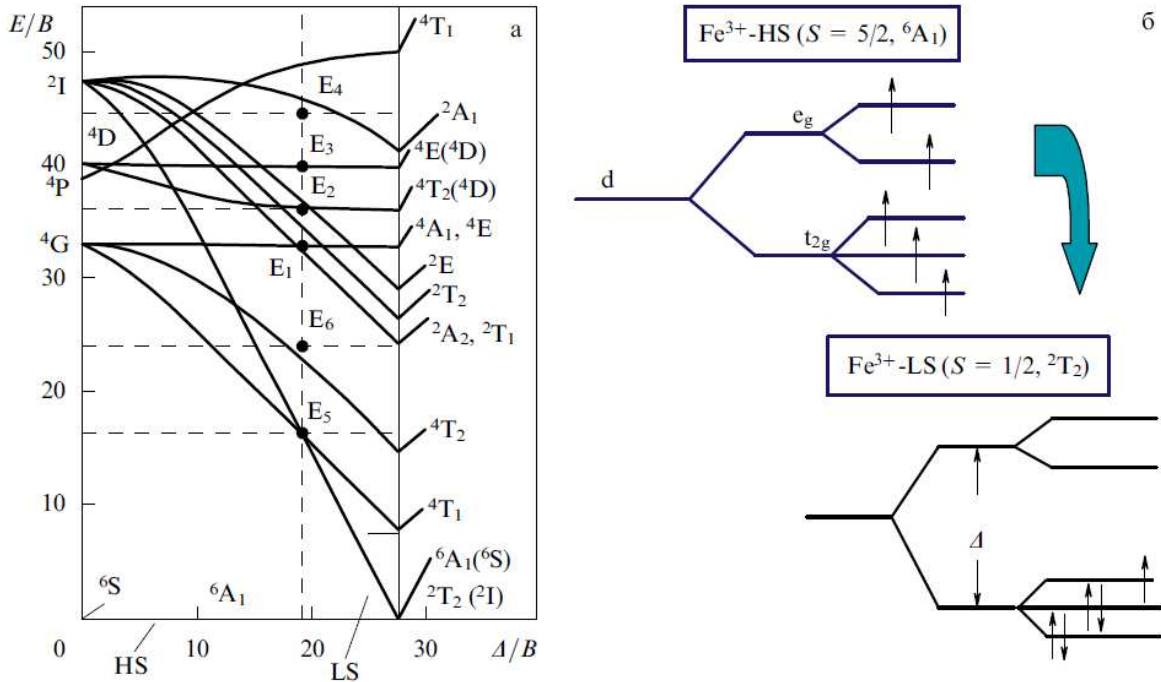


Рисунок 13.(а) Диаграмма Танабе – Сугано для иона Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Сплошные линии – зависимость энергии различных термов от величины кристаллического поля Δ , B – параметр Рака. (б) Изменение заселенности e_g и t_{2g} – уровней иона Fe^{3+} при переходе из высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновое (LS) с возрастанием энергии кристаллического поля Δ . Стрелками показано направление спина [67].

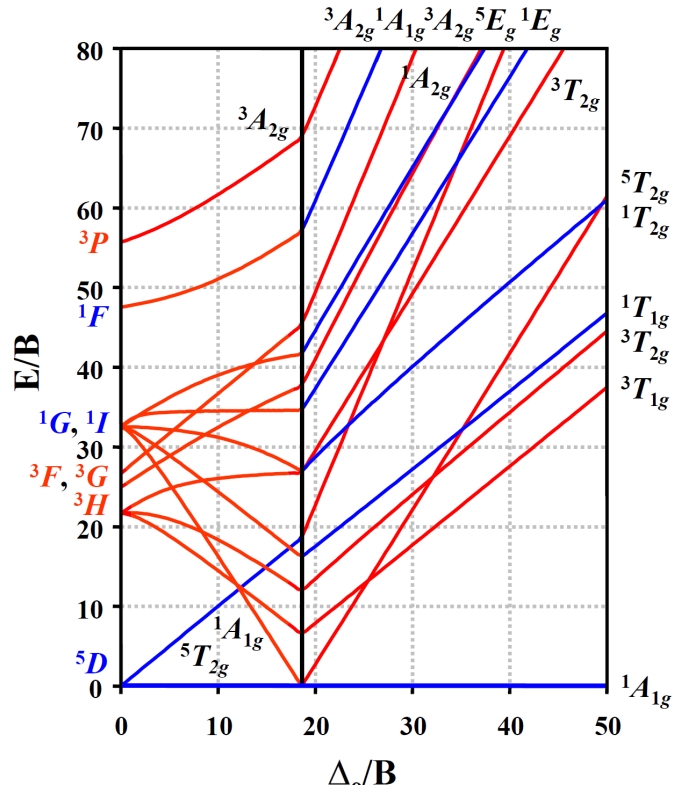


Рисунок 14. Диаграмма Танабе – Сугано для иона Co^{3+} в октаэдрическом окружении (зависимость энергии электронных термов иона Co^{3+} от величины кристаллического поля Δ), B – параметр Рака. [73-75].

В последнее время широко исследуются спиновые кроссоверы при приложении гидростатического давления (индуцированный давлением спиновый переход). Ионы Fe^{3+} в соединениях, например Fe_2O_3 , FeVO_3 , находятся в слабом октаэдрическом кристаллическом поле, создаваемом ионами O^{2-} . При этом выполняется правило Хунда, т.е. для ионов Fe^{3+} основным состоянием является высокоспиновое HS-состояние ($S = 5/2$, 6A_1). Из диаграмм Танабе – Сугано видно, что с повышением давления из-за увеличения параметра кристаллического поля Δ энергия низкоспинового LS-состояния ($S = 1/2$, 2T_2) убывает быстрее, чем энергия терма 6A_1 , что приводит к кроссоверу этих состояний. Основное состояние HS-конфигурации для $3d^5$ -электронов ($e_g^2 \uparrow)(t_{2g}^3 \uparrow)$ заменяется при переходе в LS-состояние конфигурацией ($e_g^0)(t_{2g}^3 \uparrow)(t_{2g}^2 \downarrow)$ (рисунок 13(б)). При этом магнитный момент должен уменьшиться в 5 раз. Происходит магнитный коллапс. Механизм магнитного коллапса, происходящий из-за HS – LS кроссовера при $T = 0$ изображен на рисунке 15.

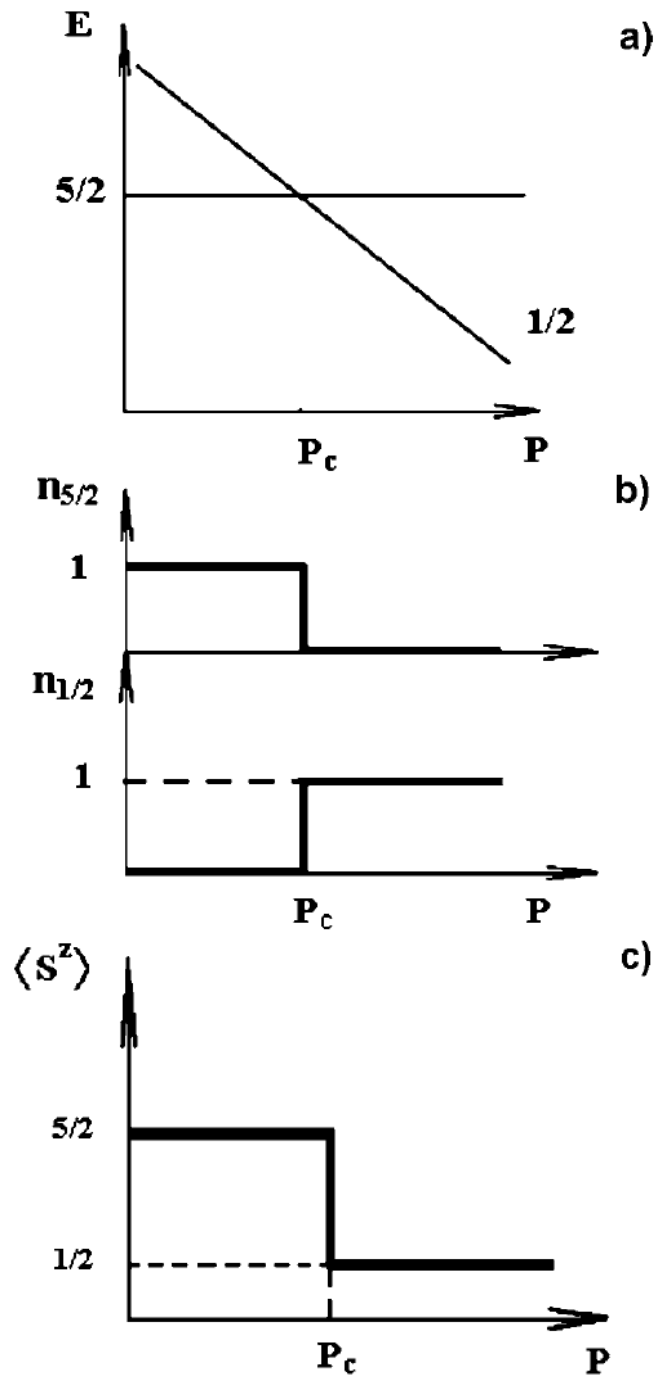


Рисунок 15. Механизм магнитного коллапса, происходящий из-за HS – LS кроссовера [76]; а) схематическое изображение изменения энергий HS и LS состояний, б) изменение заселенности HS и LS состояний при $T = 0$, в) изменение спинового состояния в точке спинового кроссовера; P_c – давление, при котором возникает состояние спинового кроссовера.

Несколько другая картина наблюдается в октаэдрическом комплексе лигандов для ионов Co^{3+} . Кристаллическое поле, создаваемое ионами кислорода достаточно велико, правило Хунда нарушается и основным состоянием для ионов переходного металла конфигурации $3d^6$ является LS-состояние ($S = 0, {}^1A_1$). Если бы приложить отрицательное давление, то есть при изотропном расширении кристалла, то такие соединения могли бы проявлять обратный кроссовер из LS в HS состояние (рисунок 16). В настоящей диссертации будет показано, что тепловое расширение кристаллов GdCoO_3 играет именно такую роль, приводя к кроссоверу в HS состояние при нагревании образца.

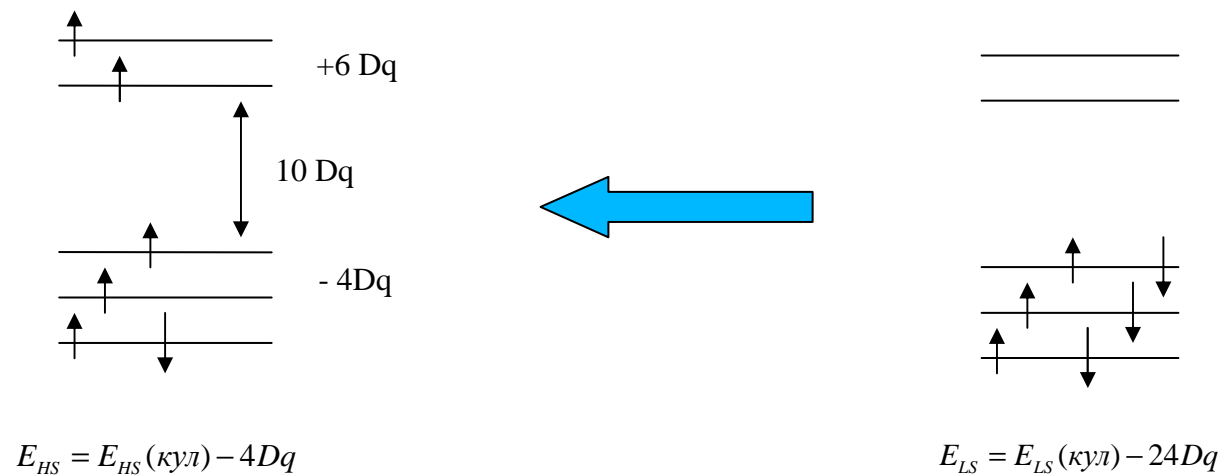


Рисунок 16. Схема спинового кроссовера для ионов переходного металла конфигурации $3d^6$.

Схематически, отличие спинового перехода для ионов Fe^{3+} и Co^{3+} показано на рисунке 17.

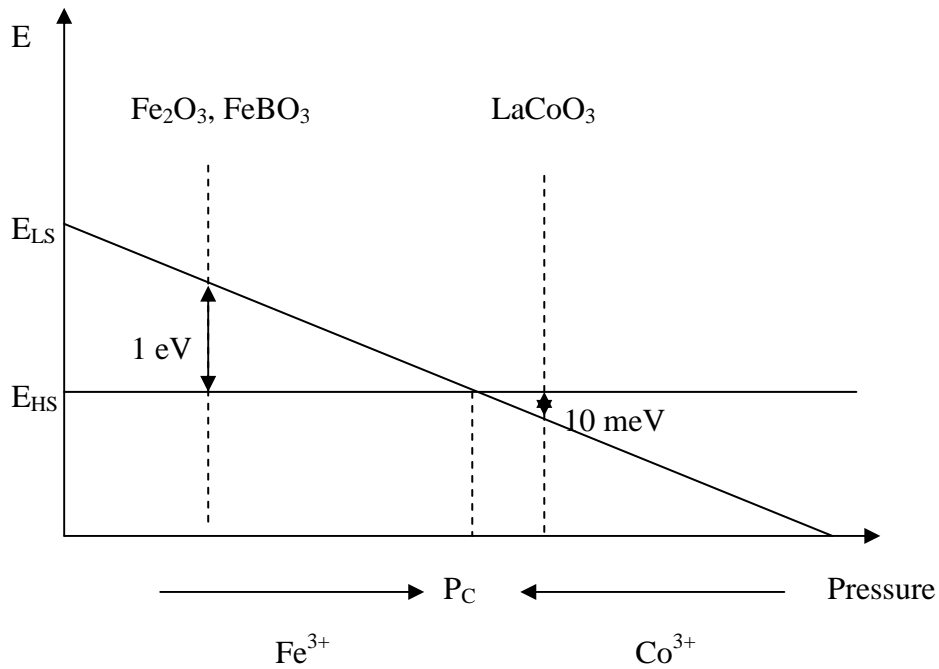


Рисунок 17. Схематическое изображение изменения энергий низкоспинового и высокоспинового состояний в зависимости от приложенного гидростатического давления для различных составов. P_C – точка спинового кроссовера, индуцированного давлением.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

С целью получения достоверных результатов, поликристаллические образцы ряда $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ были получены двумя различными способами – методом твердофазного синтеза по стандартной керамической технологии и золь-гель методом.

2.1. Синтез поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ золь – гель методом

Синтез поликристаллических образцов золь-гель методом осуществлялся Верещагиным Сергеем Николаевичем и Шишкиной Ниной Николаевной (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск)

Для синтеза использовались нитраты лантана, гадолиния и кобальта, а также глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (аминоуксусная кислота). Навески нитратов лантана, гадолиния и кобальта рассчитывались, исходя из необходимого содержания La, Gd и Co в получаемом перовските. Предварительно, определялись точные содержания оксидов в исходных нитратах.

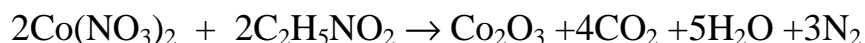
Например, для синтеза $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$ были взяты следующие навески:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (с содержанием оксида 37.65%) - 3 г

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (с содержанием оксида 41.10%) - 0.764647 г

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (с содержанием оксида 28.12%) - 2.472946 г

Необходимое количество глицина рассчитывается из следующих уравнений:



$\text{Ln} = \text{La} + \text{Gd}$

Откуда навеска $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (содержание основного вещества 98%) - 1.768801 г.

Далее нитраты лантана и гадолиния растворялись в 50 мл дистиллированной воды в колбе. В другой колбе, также в 50 мл дистиллированной воды, растворялся нитрат кобальта, растворы сливались в

стакан, в который добавлялся глицин. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке при комнатной температуре 40-60 мин. стакан с раствором помещался в сушильный шкаф с температурой 95°C с целью полного испарения воды, которое происходило за 10-12 часов. После упаривания раствора получался твердый гель темно-вишневого цвета.

После этого, стакан с гелем помещался в печь, быстро нагревался до 80°C, после чего температура поднималась со скоростью 1°/мин. При температурах 140-170°C начинался процесс саморазогрева смеси (рисунок 18), который очень трудно контролировался; в некоторых случаях он сопровождался сильным “шипением”, хлопком, а в некоторых случаях - воспламенением. Во всех случаях при этом происходил вынос из стакана части продукта (эффект «вулкана»), причем после воспламенения температура смеси резко падала. стакан с порошком продолжали нагревать до 300°C со скоростью 10°/мин и при достижении 300 градусов дополнительно выдерживали при этой температуре 30 мин.

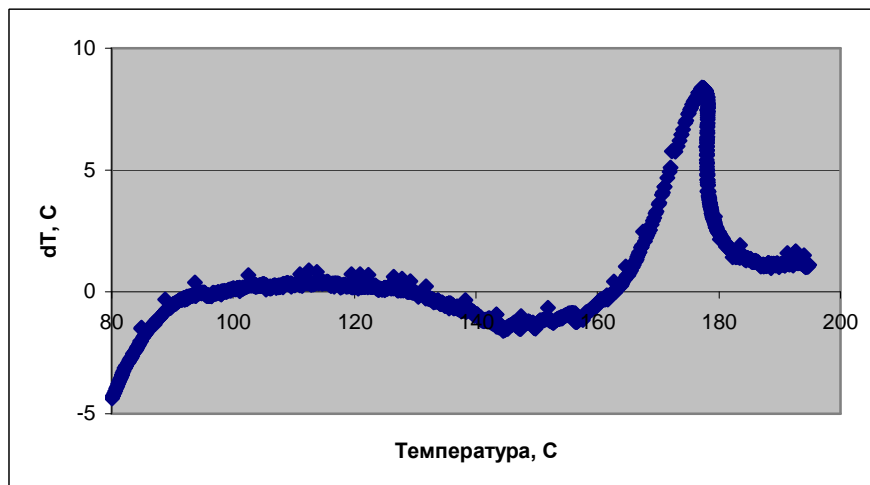


Рисунок 18. ДТА (дифференциально – термический анализ) кривая нагрева геля на воздухе. Масса образца ~50 мг.

Полученный продукт представлял собой чрезвычайно мелкодисперсный, очень рыхлый и легкий черный порошок, который таблетировали на прессе с усилием 6.8 -7 тонн (диаметр пресс-формы 16мм), а затем таблетки прокаливали в

муфельной печи на воздухе 24 часа при температуре 1100°C. Нагрев образца проводился в воздухе, скорость подъема температуры после 750° С - 100°/час.

Приведенные на рисунке 19 ДСК-ТГ (дифференциально-сканирующая калориметрия – термогравиметрия) кривые показывают, что в процессе этого нагрева наблюдается дополнительная потеря массы, которая заканчивается при 680-690°C.

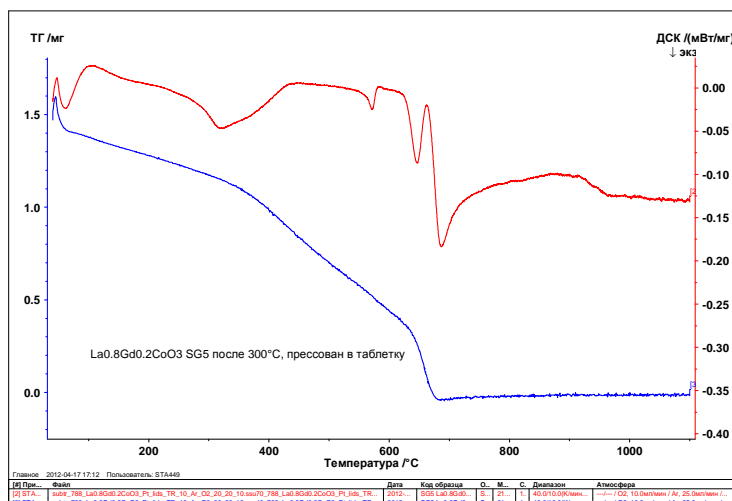


Рисунок 19. ДСК-ТГ кривые прогрева спрессованного порошка, полученного при разложении геля при 300° С.

2.2. Получение образцов методом твердофазного синтеза

Для синтеза поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.5, 0.8, 1$) использовались оксиды лантана, гадолиния и кобальта чистотой не менее 99,9%. Предварительно, по данным ДСК (прибор STA 449C Jupiter, NETZSCH) определялось точное содержание оксидов металлов в исходных порошках.

Результаты анализа приведены на рисунке 20.

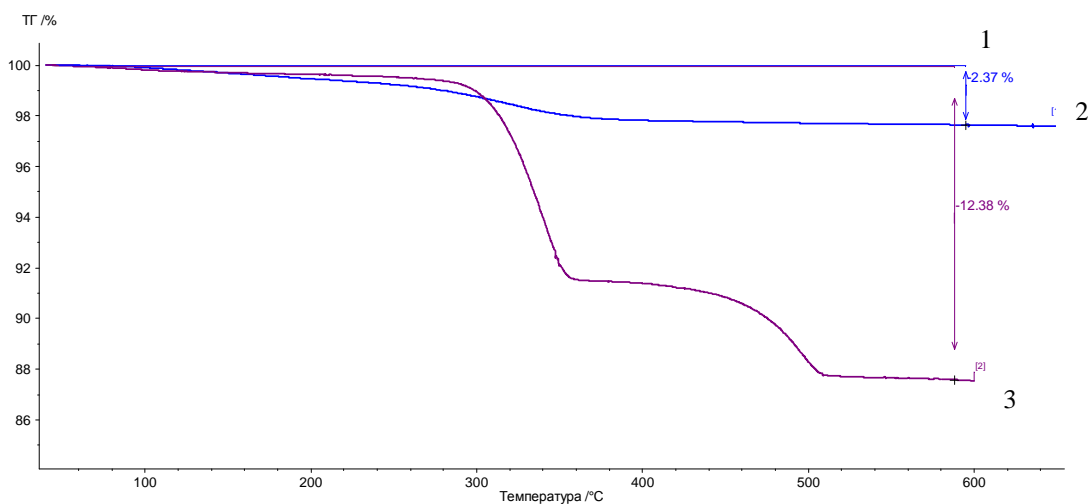


Рисунок 20. ДСК-ТГ кривые прогрева исходных оксидов Co_3O_4 (1), Gd_2O_3 (2) и La_2O_3 (3), полученных при их нагревании до 600°C .

На рисунке приведена потеря массы для образцов La_2O_3 , Gd_2O_3 , Co_3O_4 и соответствующая выделению воды и CO_2 . Таким образом, синтезировать образцы можно было двумя способами – брать для синтеза исходный образец оксида, считая, что в нем содержится 87.6 и 97.6% La_2O_3 и Gd_2O_3 соответственно, или прокаливать (сушить) исходные составы и затем брать их в соответствующих отношениях. Учитывая большую рыхлость гидроксидов по сравнению с оксидами и то, что они сами разлагаются в процессе первого нагрева, было решено синтезировать образцы первым способом.

Далее оксиды La_2O_3 , Gd_2O_3 и Co_3O_4 в необходимых количествах тщательно перемешивались и полученная смесь отжигалась на воздухе при температуре 1100°C в течение 24 часов. Далее смесь перетиралась в агатовой ступке с добавлением этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и отжигалась при тех же самых условиях. После трехкратного повторения данной процедуры прессовались таблетки в виде брусочков размером $9 \times 5 \times (2-3) \text{ мм}^3$ под давлением 4 тонны/см^2 и прокаливались при 1100°C в течение суток.

Принципиальных различий между образцами, полученными по керамической технологии и по золь-гель технологии, в результате исследований не выявлено. Структурные и магнитные свойства исследуемых образцов,

полученных по различным технологиям, являются идентичными, поэтому в дальнейшем не будет уточняться, каким образом получены исследуемые образцы.

2.3. Исследование кристаллической структуры

Исследования кристаллической структуры проводились Соловьевым Леонидом Александровичем (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск)

Данные порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) для состава $GdCoO_3$ в интервале температур от 298 до 1273 К были получены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO, оснащенный твердотельным детектором, использующим CoK_{α} -излучение диапазоне 2θ в пределах $20-105^{\circ}$. Была использована камера Anton Paar НТК 1200N с вращением образца и автоматической регулировкой. Низкотемпературные PXRD-измерения при 213 К и 133 К проводились на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с излучением CuK_{α} и детектором Vantec в диапазоне 2θ $20-105^{\circ}$ в камере Anton Paar ТТК 450. Образцы $GdCoO_3$ перетирались в октане в агатовой ступке и помещались в плоский держатель для PXRD-измерений. Перед измерениями образцы прокаливались в НТК при температуре 1273 К в течение 2 часов.

Полнопрофильный анализ кристаллической структуры $GdCoO_3$ был сделан, используя метод Ритвельда [55] и уточнения структуры с помощью метода минимизации производной разности (DDM) [56]. Метод DDM обеспечивает возможность надежного определения и уточнения плохо контролируемых параметров и структурных нюансов, выявление которых затруднительно при использовании стандартного подхода Ритвельда, требующего моделирования фоновой составляющей дифрактограммы. Для высокотемпературных данных (298 – 1273 К) уточнялись параметры решетки, координаты атомов и анизотропные температурные факторы, учитывая предпочитаемую ориентацию, анизотропное уширение пиков, шероховатость поверхности образцов и несовмещенные эффекты. Также были учтены незначительные примесные фазы (приблизительно

3%) оксидов Co и Gd. Низкотемпературная структура уточнялась изотропно из-за проблем с поглощением рентгеновских лучей.

2.4 Измерение теплоемкости

Теплоемкость образцов измерялась Верещагиным Сергеем Николаевичем (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск).

Данные по теплоемкости от 313 К до 1073 К были рассчитаны по «методу отношений», используя дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch STA Jupiter 449C, оснащенный специальным держателем образца для C_p измерений. В идентичных условиях (динамическая аргонокислородная атмосфера с 20% O_2 , скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$) были проведены три измерения – измерение нулевой линии (пустой платиновый тигель с перфорированной крышкой), стандартизированного сапфирового диска (40 мг) в тигле образца и, непосредственно, измерение образца $GdCoO_3$ (70 мг, спрессован в диск диаметром 6 мм.) в тигле образца. Чтобы убедиться в воспроизводимости полученных результатов, каждое измерение проводилось по три раза. Теплоемкость образца рассчитывалась по откорректированным ДСК-кривым в соответствии с формулой (2)

$$C_p = \frac{m_{st}}{m_{sa}} \frac{DSC_{sa} - DSC_{bl}}{DSC_{st} - DSC_{bl}} C_{p,st}, \quad (2)$$

где C_p – теплоемкость образца при температуре T , $C_{p,st}$ – табличная теплоемкость стандартизированного образца (сапфира) при температуре T , m_{st} , m_{sa} – массы стандарта и образца, DSC_{sa} , (DSC_{st} , DSC_{bl}) – уровень сигнала DSC, полученный из графика образца (стандарта, нулевой линии) при температуре T .

2.5. Измерение намагниченности

Измерения температурной зависимости магнитного момента при температурах от 2 до 300 К проводились на SQUID-магнитометре марки MPMS-XL (Magnetic

Properties Measurement System, фирма - изготовитель Quantum Design, USA) в центре коллективного пользования СФУ Великановым Дмитрием Анатольевичем (ИФ СО РАН), при температурах выше комнатной – от 300 К до 1000 К – использовался вибрационный магнитометр VSM 7407 (фирма – изготовитель Lake Shore Cryotronics, USA). Температурные зависимости магнитного момента при охлаждении образцов в режимах ZFC (zero – field – cooled) и FC (field – cooled) в полях от 0.1 Т до 0.5 Т совпадают. Относительная погрешность измерений $\Delta\chi/\chi \leq 0.01$, так что при величине измеряемой магнитной восприимчивости $\chi \sim 10^{-4}$ погрешность не превышает ширины линий, указанных на графиках магнитной восприимчивости.

2.6. Оценка кислородной нестехиометрии

Оценка кислородной нестехиометрии проводилась Верещагиным Сергеем Николаевичем (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск).

Содержание кислорода и индекс нестехиометрии δ в составах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ определялся по величине потери массы (Δm , %), измеренной при термогравиметрическом восстановлении [57], предполагая, что кобальт восстанавливается до металлического состояния. Процесс восстановления осуществлялся на анализаторе NETZSCH STA 449С, оснащенный масс-спектрометром Aeolos QMS 403С. Эксперимент проводился в потоке аргона с 5% H_2 при нагревании образца до 900°C со скоростью 10° в минуту. Восстановительный процесс происходил в алундовом Al_2O_3 -тигле с перфорированной крышкой. Масса образца составляла 35 мг. Измерения проводились с учетом выталкивающей силы, то есть, контрольные измерения (нулевая линия) с пустыми тиглями выполнялись при тех же самых условиях. По результатам термогравиметрического восстановления, структура GdCoO_3 , также как и структура лантан-гадолиниевых кобальтитов, близка к стехиометрии, $\delta < 0,01$.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА GdCoO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

3.1. Структурные свойства GdCoO_3 в широком интервале температур. Сосуществование высокоспинового и низкоспинового состояний в промежуточной области температур

Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы GdCoO_3 , а также разностная кривая между экспериментальными и теоретическими данными после уточнения кристаллической структуры GdCoO_3 методом минимизации разности производных при 298 К и 1273 К показаны на рисунке 21. Разностная кривая является почти идеальной вплоть до наивысших значений 2θ , указывая на высокое качество обработки. Структурные данные для всего изученного температурного диапазона доступны в [58].

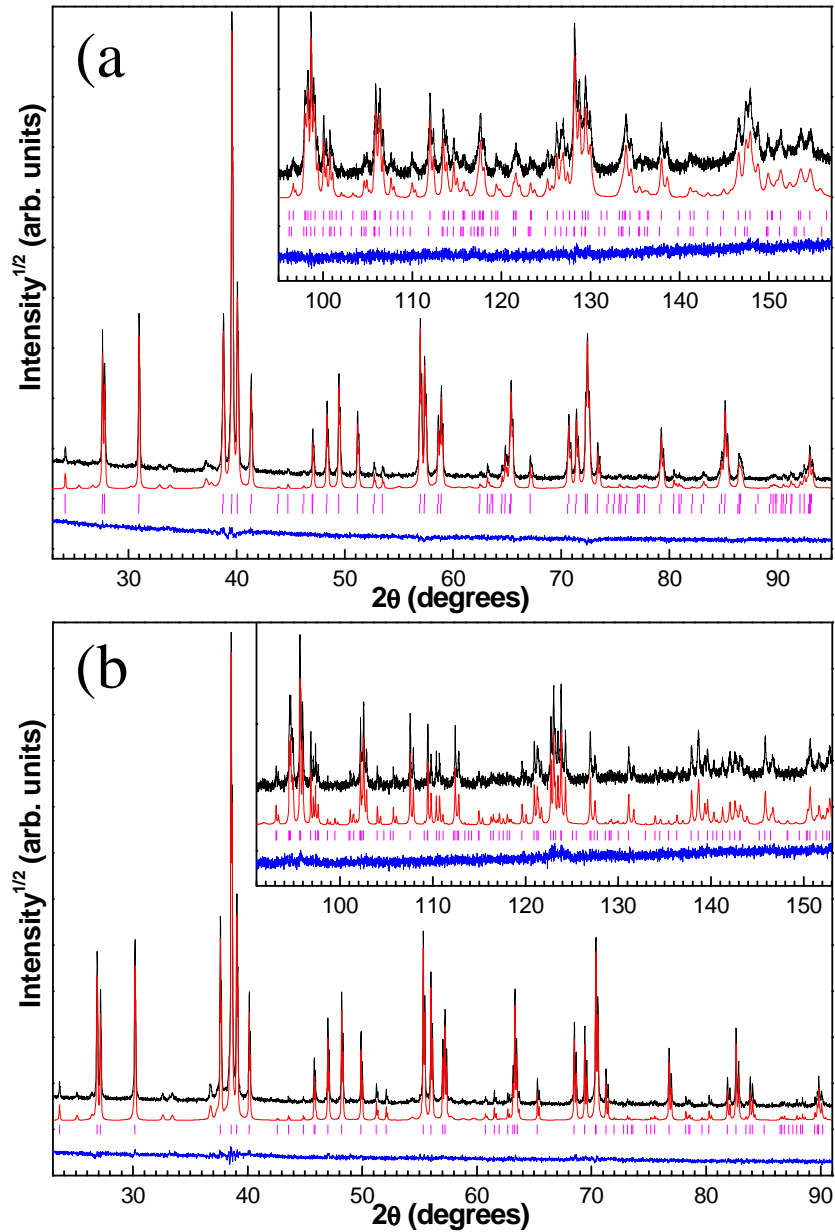


Рисунок 21. Результаты по рентгеновской дифракции соединения GdCoO_3 при температуре 298 К(а) и 1273 К (б): полученная экспериментально кривая (верхняя, черная), теоретическая (средняя, красная) и разностная кривая между экспериментальными и теоретическими данными (нижняя, синяя). Положение вычисленных пиков основной и второй фазы показаны черточками.

В температурном интервале 200 - 800 К выявлены значительные асимметричные уширения дифракционных пиков, которые постепенно уменьшаются и исчезают в области более высоких и более низких температур. Фрагменты дифрактограмм, демонстрирующие асимметричное уширение пиков, показаны на рисунке 22.

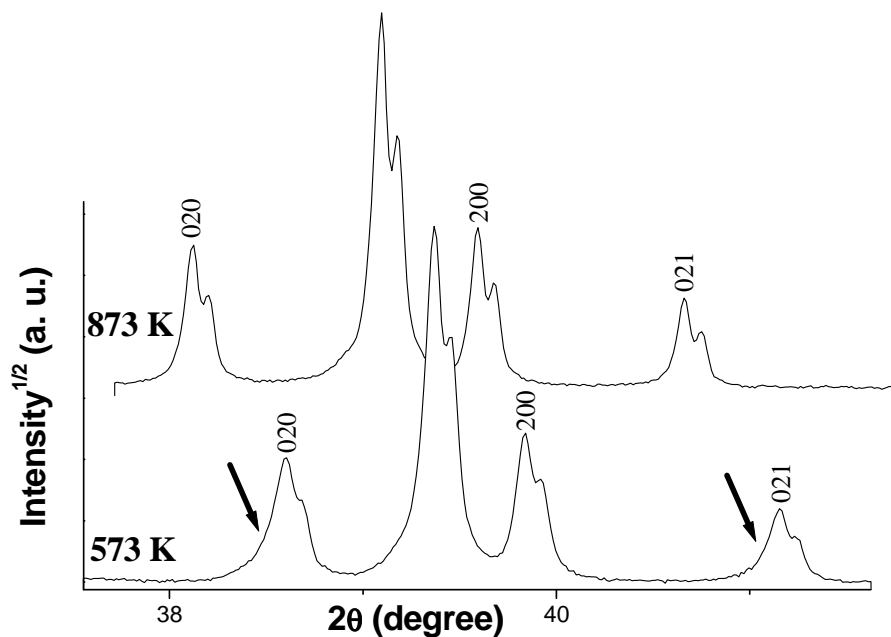


Рисунок 22. Характерные фрагменты дифрактограмм при 573 К и 873 К. Асимметричное уширение пиков для 573 К показаны стрелками. Для температуры 873 К асимметрия отсутствует.

Наблюдаемое уширение пиков является воспроизводимым и обратимым при повторных нагревах и охлаждениях и наблюдается для образцов, полученных как твердофазным синтезом, так и золь-гель методом. На рисунке 21 заметно, что дифракционные пики при 1273 К значительно уже, чем те же самые пики при 298 К из-за асимметричного уширения, показанного на рисунке 22. Уширение успешно моделируется включением второй фазы, предполагая наличие в образцах неоднородностей в виде протяженных областей (доменов) с одинаковой симметрией решетки, но различающимися параметрами решетки. Эти неоднородности могут быть связаны с беспорядочным пространственным

распределением различных спиновых состояний Co в объеме кристалла. Наибольшая асимметрия пиков наблюдалась в температурном интервале между 300 К и 700 К. Рассчитанная ожидаемая вероятность наибольшего роста заселенности высокоспинового состояния, которая будет рассмотрена позднее, попадает в ту же самую область температур (рисунок 26 (а)).

Температурные зависимости параметров ячейки, объема ячейки, коэффициента объемного расширения и уточненные доли второй фазы показаны на рисунке 23. Соответствующие значения, рассчитанные для нулевой температуры из DFT-GGA оптимизированной структуры для низкоспиновой, промежуточнospиновой и высокоспиновой моделей, также добавлены на графике. (Расчеты методом DFT-GGA проводились Федоровым А. С. и Кузубовым А.А. (ИФ СО РАН)). Можно заметить, 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. Относительная разница между параметрами DFT-оптимизированной элементарной ячейки для LS и HS моделей является наибольшей для постоянной решетки b , что дополнительно подтверждает зависимость наблюдаемых структурных свойств от изменения состояния Co^{3+} .

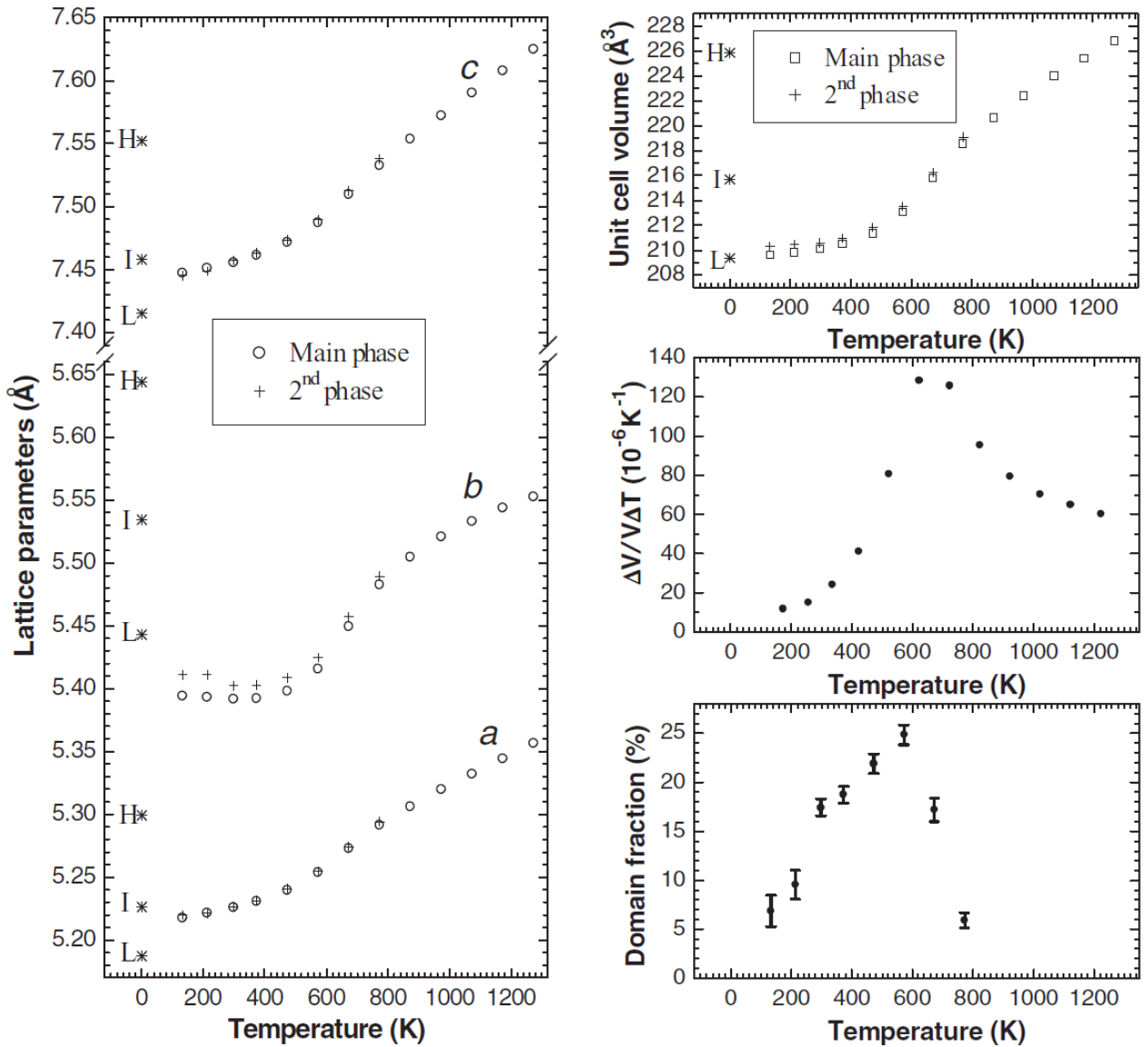


Рисунок 23. Температурные зависимости параметров ячейки, объема элементарной ячейки, коэффициента объемного расширения и содержание доменов с измененным объемом решетки для GdCoO_3 . Значения, полученные из DFT-оптимизированной структуры для LS, IS и HS моделей при $T = 0$ обозначены соответственно L^* , I^* и H^* .

Средние значения главных межатомных расстояний и углов в кристаллической структуре GdCoO_3 после уточнения методом минимизации производной разности в зависимости от температуры представлены на рисунке 24. Полученные зависимости демонстрируют заметные изменения при температуре выше 500 К, аналогично другим свойствам исследуемого

материала. Уменьшение углов $\langle \text{O-Co-O} \rangle$ и $\langle \text{Co-O-Co} \rangle$ при высоких температурах указывает на увеличение искажения и наклона CoO_6 -октаэдров в структуре. DFT-оптимизированные значения демонстрируют аналогичную динамику изменений от низкоспинового к высокоспиновому состоянию. Среднее расстояние $\langle \text{Co-O} \rangle$ близко к тому же значению в структуре LaCoO_3 при температурах вплоть до 700 К [11], но значительно увеличивается при более высоких температурах.

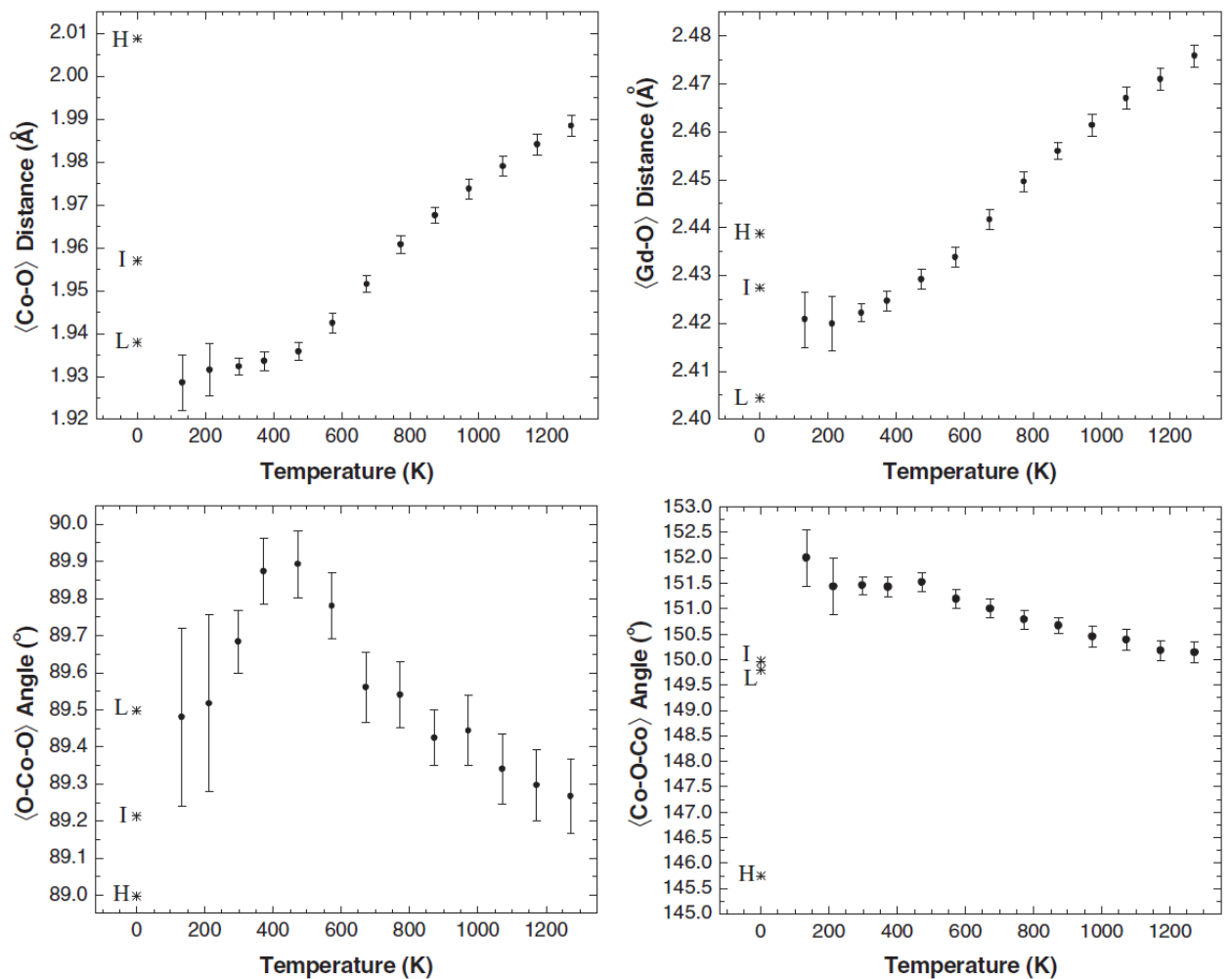


Рисунок 24. Температурные зависимости средних расстояний и углов в кристаллической структуре GdCoO_3 . Значения, рассчитанные из DFT-оптимизированной структуры для LS, IS и HS моделей при $T = 0$ обозначены соответственно L^* , I^* и H^* .

Для демонстрации большего расширения (которое можно интерпретировать как результат отрицательного давления) в GdCoO_3 на рисунке 25 приведено сравнение температурного расширения в образцах LaCoO_3 и GdCoO_3 .

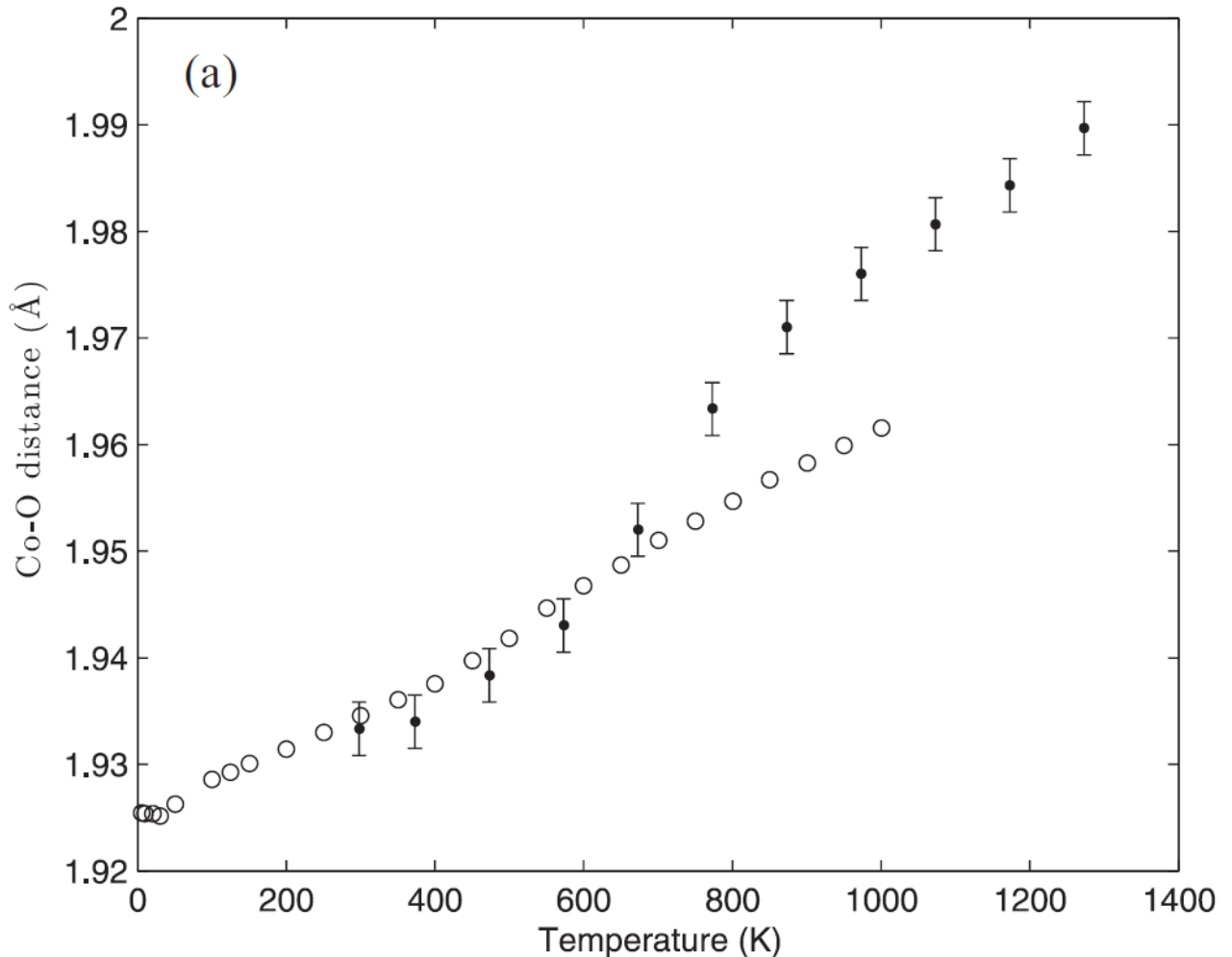


Рисунок 25. Температурные зависимости $\langle \text{Co-O} \rangle$ – расстояний в LaCoO_3 (круги, [11]) и в GdCoO_3 (точки; данные взяты из рисунка 24).

Для того чтобы сравнить длины связей в LaCoO_3 и GdCoO_3 необходимо иметь в виду различную симметрию их решеток. В LaCoO_3 все шесть связей Co-O равны между собой [11], а в GdCoO_3 имеются три пары связей не равной длины. На рисунке 24 и рисунке 25 приведены средние длины связей $\langle \text{Co-O} \rangle$ с вертикальными барами, показывающими разницу между максимальной и минимальной длиной. При температуре менее 600 К, разница в длинах $\langle \text{Co-O} \rangle$ для LaCoO_3 и GdCoO_3 очень мала, в то время как при $T > 700$ К длина связи $\langle \text{Co-O} \rangle$

O> в GdCoO_3 становится значительно больше, чем в LaCoO_3 . Приведенные на рисунке 24 результаты вычислений из первых принципов длин связей в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях для GdCoO_3 больше, чем соответствующие значения для LaCoO_3 . Фактически, рассчитанные длины связей $\langle \text{Co-O} \rangle$ равны (в Å): 1.915 (LS) и 1.923 (HS) для LaCoO_3 , 1.938 (LS) и 2.008 (HS) для GdCoO_3 . Длины $\langle \text{Co-O} \rangle$ в низкоспиновом состоянии для LaCoO_3 и GdCoO_3 сильно не отличаются, в отличие от высокоспинового состояния, где различие очень существенно. Это объясняет разницу в высокотемпературном поведении рассматриваемых оксидов на рисунке 25.

3.2. Аномально большое тепловое расширение GdCoO_3 в области сосуществования двух спиновых состояний. Связь теплового расширения и флуктуаций мультиплетности

Экспериментальные данные по температурным зависимостям параметров решетки и объема решетки на рисунке 23 показывают большое тепловое расширение в GdCoO_3 . Более того, значение коэффициента теплового расширения ($\Delta V/V\Delta T$) оказалось аномально велико, на порядок больше обычного для кристаллов значения 10^{-5} K^{-1} , которое определяется ангармонизмом кристалла. Очевидно, что в данном случае работает какой-то новый механизм теплового расширения. Мы связываем его с различными ионными радиусами иона Co^{3+} в высокоспиновом ($r_{\text{HS}} = 0.61 \text{ Å}$) и низкоспиновом ($r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ Å}$) состояниях.

При конечной температуре, каждый ион Co^{3+} может находиться либо в высокоспиновом HS с вероятностью $n_{\text{HS}}(T)$, либо в низкоспиновом LS с вероятностью $n_{\text{LS}}(T)$. HS и LS – состояния имеют одну и ту же симметрию с различным объемом элементарной ячейки V_{HS} и V_{LS} и параметрами ячейки. Объемы элементарных ячеек, рассчитанные из первых принципов А.С. Федоровым и А.А. Кузубовым методом DFT-GGA при температуре $T = 0$, имеют следующие значения - $V_{\text{HS}}(T) = 225.87 \text{ Å}^3$, $V_{\text{LS}}(T) = 209.35 \text{ Å}^3$. Так как при помощи стандартной теории DFT рассчитать высокоспиновое парамагнитное (PM)

состояние не представляется возможным, вычисления DFT-GGA были сделаны для гипотетического ферромагнетика (FM) GdCoO_3 . Таким образом, для высокоспинового ферромагнитного состояния при $T = 0$, $V_{\text{HS}}^{(\text{FM})} = 225.87 \text{ \AA}^3$. Сравнивая экспериментальное значение объема элементарной ячейки $V(T)$ на рисунке 23 при $T = 1200 \text{ K}$, при которой GdCoO_3 , очевидно, находится в парамагнитном состоянии, видно, что $V(T)$ немного больше $V_{\text{HS}}^{(\text{FM})}(0)$, что очевидно связано с обычным ангармоническим вкладом от термического расширения. Понятно, что вычисленное значение для ферромагнитной фазы несколько завышено. Таким образом, можно сделать вывод, что значение $V_{\text{HS}}^{(\text{PM})}(0)$ в парамагнитном состоянии должно быть немного меньше. Физическим основанием для такого вывода является магнитоstriction. К примеру, в железосодержащих инварных сплавах уменьшение объема при нагревании (и уменьшении намагниченности) настолько значительно, что это компенсирует температурное расширение решетки. Разумеется, величина магнитоstriction зависит от материала. Поэтому имеется основание предположить, что $V_{\text{HS}}^{(\text{PM})}(0) < V_{\text{HS}}^{(\text{FM})}(0)$. Ниже, $V_{\text{HS}}(0)$ рассматривается в качестве подгоночного параметра.

Из-за ангармонизма решетки при определенной температуре можно записать:

$$V_{\text{HS}}(T) = V_{\text{HS}}(0)(1 + \alpha_{\text{HS}}T), \quad V_{\text{LS}}(T) = V_{\text{LS}}(0)(1 + \alpha_{\text{LS}}T), \quad (3)$$

где α_{HS} и α_{LS} – решеточные вклады в термическое расширение для высокоспинового и низкоспинового состояний. Для случайной смеси двух состояний в приближении виртуального кристалла, можно записать:

$$V(T) = V_{\text{HS}}(T) \cdot n_{\text{HS}}(T) + V_{\text{LS}}(T) \cdot n_{\text{LS}}(T), \quad (4)$$

где $n_{\text{HS}}(T)$ и $n_{\text{LS}}(T)$ – зависящие от температуры числа заселенности высокоспинового и низкоспинового состояний ионов Co^{3+} .

$$n_{\text{HS}}(T) = \frac{g_{\text{HS}} \exp(-\Delta_S / k_B T)}{1 + g_{\text{HS}} \exp(-\Delta_S / k_B T)}, \quad n_{\text{LS}} = 1 - n_{\text{HS}}, \quad (5)$$

(рисунок 26 (а)), где g_{HS} – степень вырождения терма ${}^5T_{2g}$. Вырождение иона Co^{3+} определяется величинами спина $S=2$ и орбитального момента $L=1$ и равно $g=(2S+1)(2L+1)=15$.

Введем вклад флуктуаций мультиплетности в расширение объема

$$V_S(T) = V_{HS}(0)n_{HS}(T) + V_{LS}(0)n_{LS}(T), \quad (6)$$

который может быть вычислен независимо от структурных данных. Тогда объем элементарной ячейки можно записать в виде

$$V(T) = V_S(T) + [V_{HS}(0)n_{HS}(T)\alpha_{HS} + V_{LS}(0)n_{LS}(T)\alpha_{LS}]T. \quad (7)$$

Зависимости от температуры для $n_{HS}(T)$ и $n_{LS}(T)$ (рисунок 26(а)) были определены по величине спиновой щели $\Delta_S(T)$ по формуле (21), используя измерения магнитной восприимчивости (расчеты приведены в следующей главе). Экспериментальные данные $V(T)$ и вычисленные значения вклада в объем от флуктуаций мультиплетности $V_S(T)$ приведены на рисунке 26 (б), при этом использовалось значение $V_{HS}(0) = 221.35 \text{ \AA}^3$. Когда значение $V_S(T)$ выходит на уровень насыщения при $T \sim 1000 \text{ K}$, где $n_{HS} \rightarrow 1$, $n_{LS} \rightarrow 0$, ангармонизм решетки приводит к линейному температурному вкладу. Коэффициент линейного расширения определяется выражениями

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \alpha_s + \alpha_{\text{latt}}, \quad \alpha_s = \frac{\partial n_{HS}}{\partial T} \cdot \frac{V_{HS} - V_{LS}}{V} \quad (8)$$

Вклад флуктуаций мультиплетности α_s , также как и доля высокоспиновых доменов по данным рентгеновской дифракции (рисунок 23), обусловлен, преимущественно, производной $\partial n_{HS}/\partial T$, показанной на рисунке 26 (а). Сравнение измеренного параметра α и рассчитанного значения α_s на рисунке 26 (в), позволяет оценить вклад решетки при высоких температурах. Так как $n_{HS} \rightarrow 1$ при $T \sim 1000 \text{ K}$, то $\alpha_{\text{latt}} = \alpha_{HS}$. Из рисунка 26 (в), оцененное значение $\alpha_{HS} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналогично, при низкой температуре $n_{HS} \rightarrow 0$ и полный решеточный вклад определяется ангармонизмом в низкоспиновом состоянии. Из того же рисунка $\alpha_{LS} \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Эта величина типична для ангармонизма решетки; вклад в расширение решетки в высокоспиновом состоянии больше из-за большего ионного радиуса ионов Co^{3+} в HS-состоянии.

Таким образом, смоделированное приближение виртуального кристалла позволяет понять особенности объемного расширения в GdCoO_3 , по крайней мере, качественно, предполагая, что механизм флуктуаций мультиплетности является преобладающим в широком температурном диапазоне $77 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$.

Небольшое количественное расхождение между $V(T)$ и $V_S(T)$ в промежуточном температурном диапазоне вытекает либо из неполноты приближения виртуального кристалла, либо из недостаточной точности в подгонке спиновой щели из магнитных данных и оценки $V_{HS}(0)$.

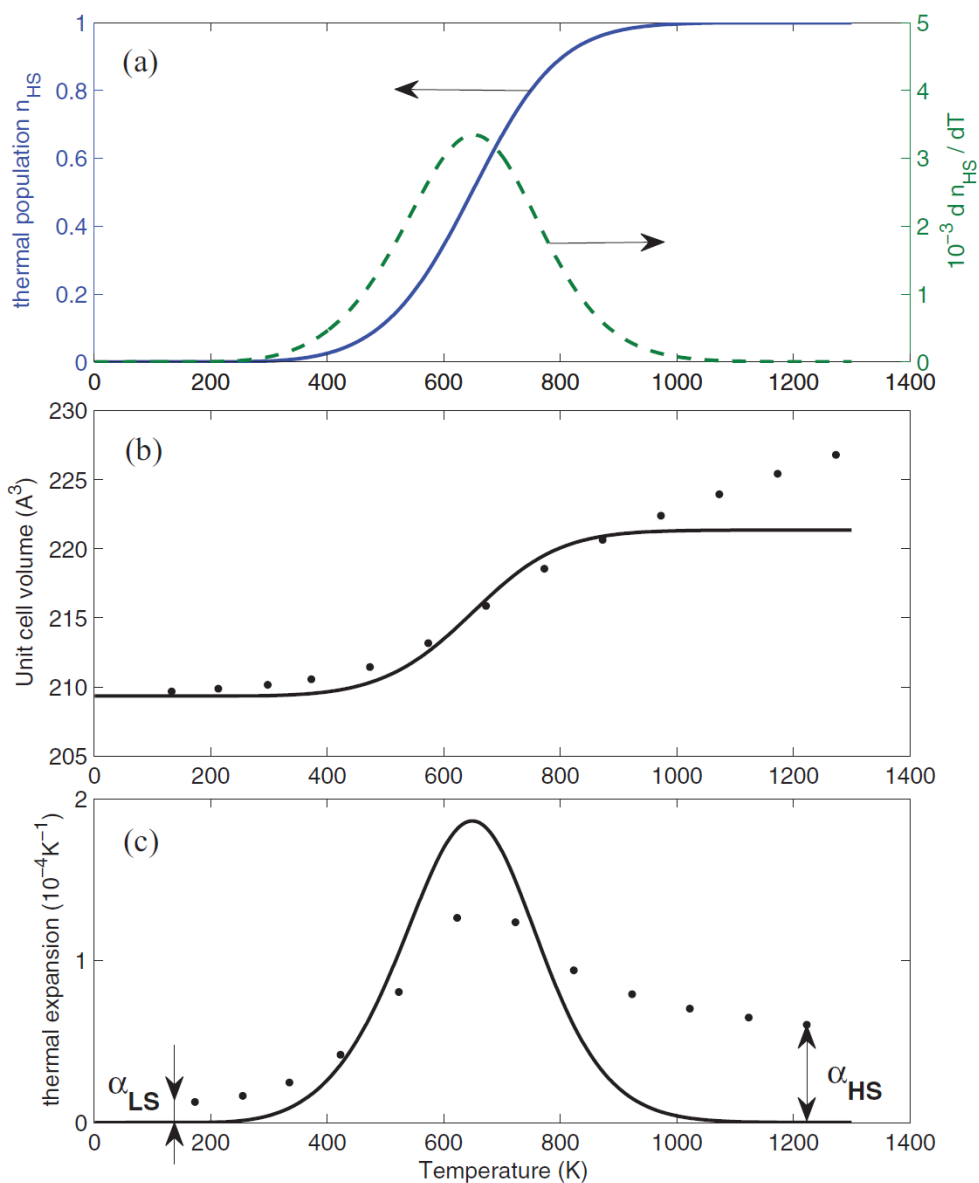


Рисунок 26. Объем ячейки и коэффициент теплового расширения $GdCoO_3$ в модели виртуального кристалла: а) заселенность высокоспиновых состояний и ее производная по температуре, б) объем элементарной ячейки, с) коэффициент теплового расширения с решеточными вкладами от низкоспинового состояния при низких температурах и высокоспиновым вкладом при высоких температурах. Экспериментальные данные на графиках (б) и (с) показаны точками, сплошные линии – результаты расчетов.

3.3. Структурные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$)

Методом порошкового рентген-дифракционного анализа проведены исследования кристаллической структуры (таблица 1) и фазового состава кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в интервале температур от 25 до 1000 °С. Установлено, что в зависимости от состава и температуры исследованные образцы содержат 2 типа фаз, различающихся по структуре: (I) тригональную $R\bar{3}c$, структурный тип LaCoO_3 и (II) ромбическую $Pbnm$, структурный тип GdCoO_3 . Для смешанных кобальтитов при повышении температуры наблюдается фазовый переход из ромбической в тригональную фазу, при этом в интервале температур, близких к переходу, зафиксировано сосуществование двух типов фаз. Установлена линейная зависимость удельного объема элементарной ячейки от степени замещения лантана гадолинием (x) при температуре 25 °С (рисунок 27).

Состав	$V/Z, \text{Å}^3$	параметры ячейки, Å
LaCoO_3	56.02 тригональная, $Z=6$	5.44459(2) 13.0931(1)
$\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$	55.79 тригональная, $Z=6$	5.43871(7) 13.0675(2)
$\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	55.60 тригональная (55%)	5.4337(1) 13.0467(5)
	55.68 ромбическая (46%)	5.4325(3) 5.3739(3) 7.6301(4)
$\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$	55.38 ромбическая, $Z=4$	5.4151(1) 5.3715(1) 7.6156(2)
$\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	54.16 ромбическая, $Z=4$	5.3436(10) 5.3611(5) 7.5614(12)
GdCoO_3	52.54 ромбическая, $Z=4$	5.2256(3) 5.3935(2) 7.4568(1)

Таблица 1. Удельный объем и параметры ячейки образцов поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (где $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ и 1.0)

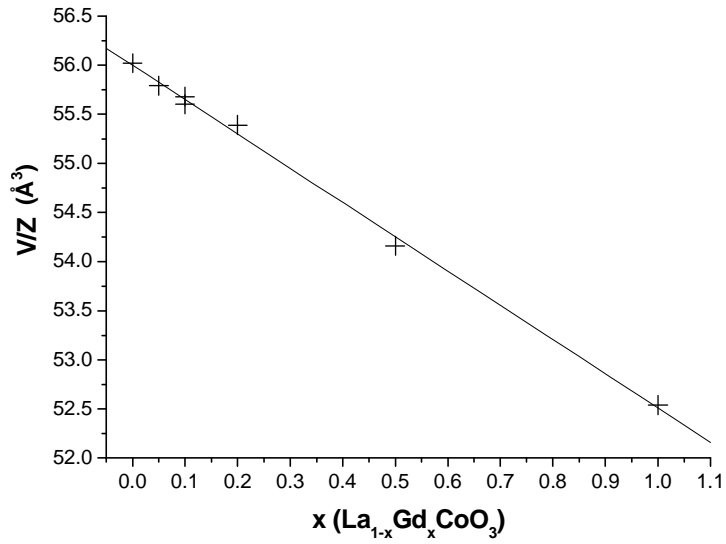


Рисунок 27. Зависимость удельного объема элементарной ячейки кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от степени замещения x .

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ $GdCoO_3$

4.1. Низкотемпературное магнитное поведение $GdCoO_3$. Спин-флоп переход и магнитная фазовая диаграмма

На рисунке 28 представлена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образца $GdCoO_3$ в магнитном поле 5 кОе.

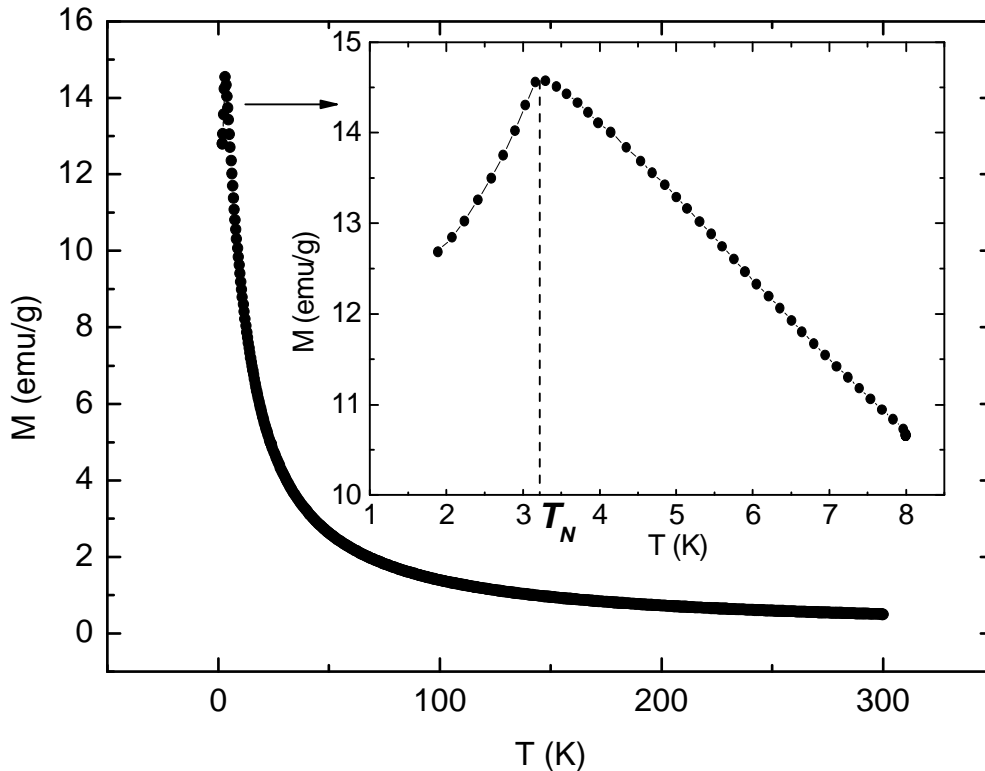


Рисунок 28. Температурная зависимость намагниченности $GdCoO_3$, $H = 5$ кОе. На вставке приведен участок кривой $M(T)$ в интервале 2 – 8 К.

С понижением температуры намагниченность монотонно растет. В окрестности 3 К наблюдается максимум $M(T)$, который можно связать с переходом в антиферромагнитное состояние. Определенное нами значение $T_N = 3.3$ К.

На рисунке 29 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$. В области высоких температур кривая $\chi^{-1}(T)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью по закону Кюри-Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta_c} \quad (9)$$

C – константа Кюри, Θ_c – асимптотическая температура Кюри. Величина $\Theta_c \approx -5.3$ К, что хорошо согласуется с данными работ [8,10,59]

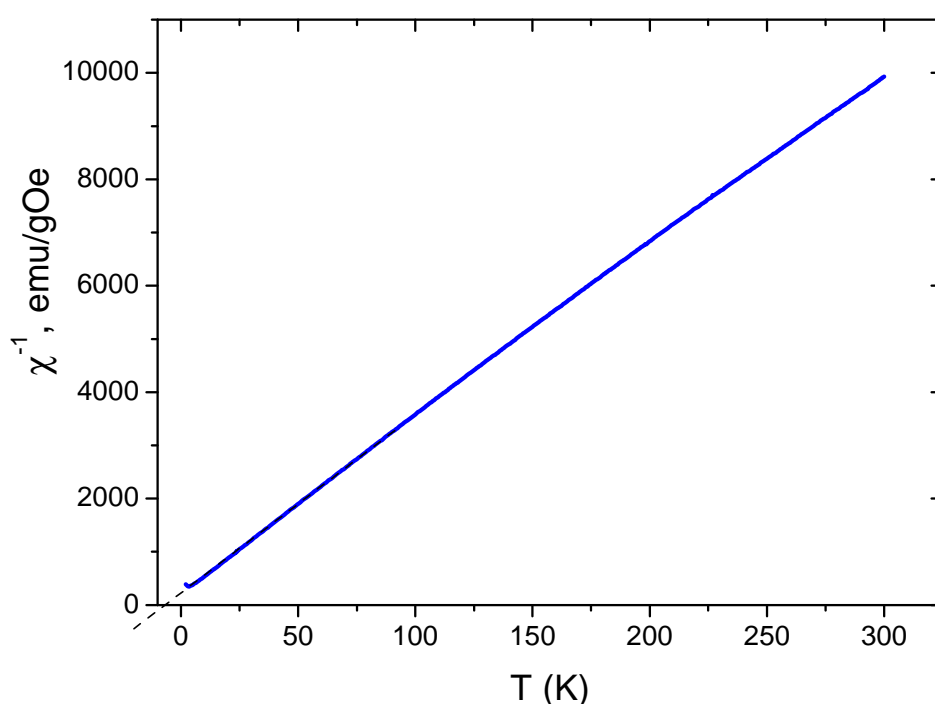


Рисунок 29. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для GdCoO_3 в магнитном поле напряжённостью 5 kOe.

При температурах больше 6 К величина $C \approx 7.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{eff} \approx 7.91 \mu_B$ на формульную единицу, значение которого практически совпадает с теоретическим значением $\mu_{eff} \approx 7.94 \mu_B$ для свободного иона Gd^{3+} , но несколько больше полученного в работах [8,10].

Используя теорию среднего поля, по формуле

$$kT_N = \frac{zJS(S+1)}{3}, \quad (10)$$

где z – число ближайших соседей, $S = 7/2$ для Gd^{3+} , k – постоянная Больцмана, J – обменный интеграл, мы оценили величину обменного взаимодействия $J_{Gd-Gd} \approx -0.11$ К.

На рисунке 30 представлены изотермы намагниченности $GdCoO_3$, полученные при различных температурах. В области низких полей при $T = 2$ и 2.7 К кривые намагничивания имеют изгиб (рисунок 30, рисунок 31), который можно интерпретировать как спин-переориентационный процесс. Значение H_{SF} при $T = 2$ К можно определить как точку пересечения аппроксимаций прямолинейных участков изотерм намагниченности (рисунок 31).

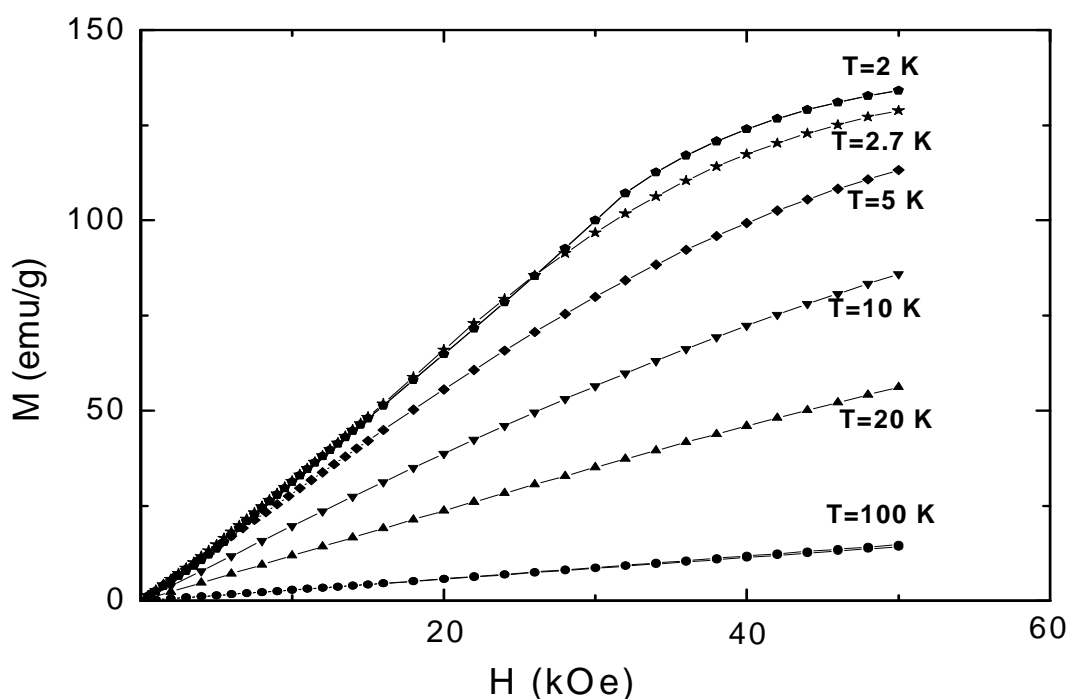
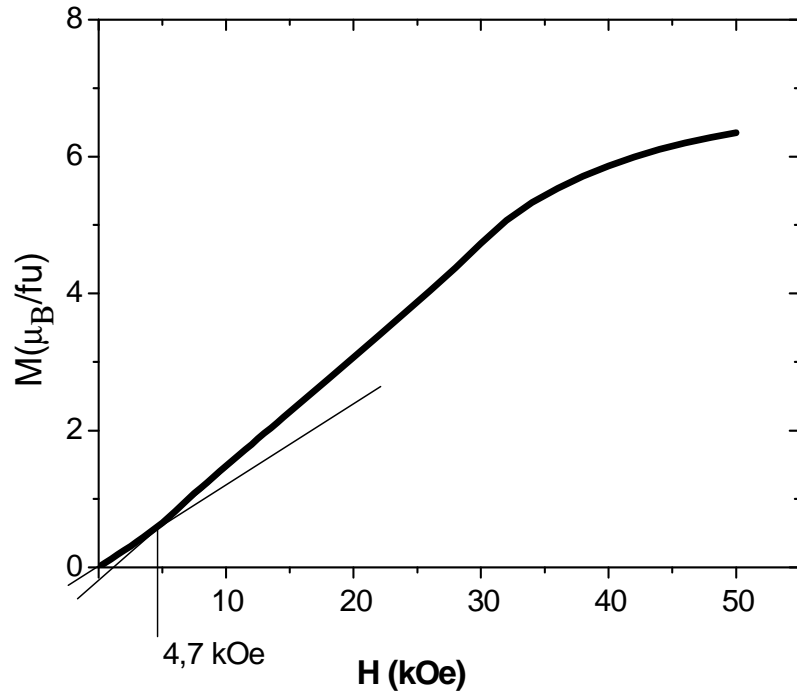


Рисунок 30. Кривые намагничивания $GdCoO_3$ при различных температурах.

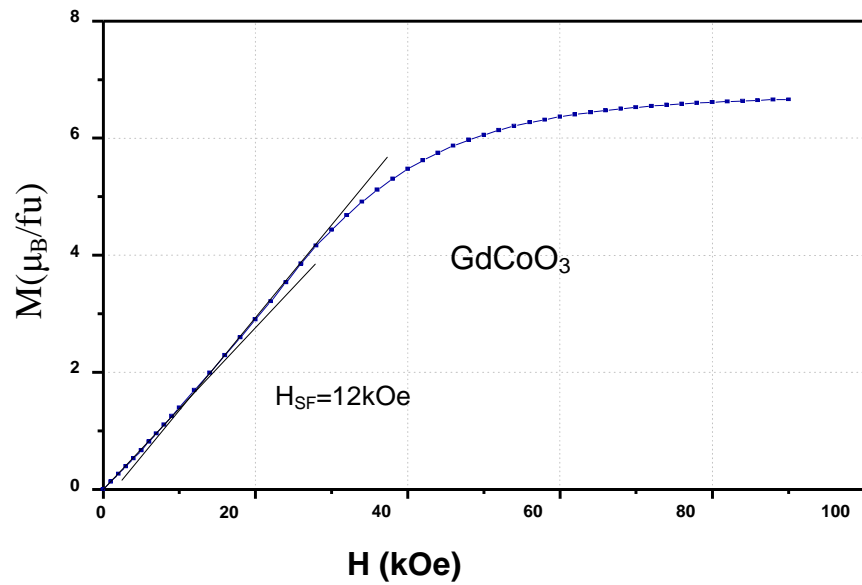
Для образца, полученного по золь-гель технологии (рисунок 31 (а)) $H_{SF} = 4.7$ кОе. Аналогичным образом найденное значение H_{SF} при $T = 2.7$ К равно 2.8 кОе. На рисунке 31 (б) приведена для сравнения кривая намагничивания образца $GdCoO_3$, изготовленного по технологии твердофазного синтеза. Магнитные свойства системы $Gd_{1-x}Ca_xCoO_3$ описаны в работе [59], однако спин-флоп переход в

недопированном образце GdCoO_3 там не обсуждался. Видно, что в образцах GdCoO_3 , полученных разными технологиями, спин-флоп переход имеет место. Величина поля перехода H_{SF} различна. Очевидно, это обусловлено различием в анизотропии, связанным с микроструктурой образцов. Процесс спиновой переориентации носит размытый характер, что, скорее всего, связано с тем, что измерения проводились на поликристаллическом образце и намагниченность представляет собой усреднённое значение по всем направлениям.

При температурах выше 5 К (рисунок 30) на полевых зависимостях намагниченностей изгибы, характерные для спин-переориентационного процесса, отсутствуют, что соответствует парамагнитному поведению GdCoO_3 .



a)



б)

Рисунок 31. Кривые намагничивания $GdCoO_3$, (а) – образец получен золь-гель методом, $T = 2\text{ K}$, (б) – образец получен методом твердофазного синтеза, $T = 2.5\text{ K}$.

Температурные зависимости намагниченности, полученные в широком интервале полей 5 – 50 kOe приведены на рисунке 32. Видно, что с ростом поля максимумы на кривых $M(T)$, соответствующие температуре Нееля, смещаются в область низких температур.

В результате получена магнитная фазовая диаграмма $GdCoO_3$ (рисунок 33), на которой показаны полевая зависимость температуры Нееля $T_N(H)$ и температуры спин-флоп перехода $T_{SF}(H)$.

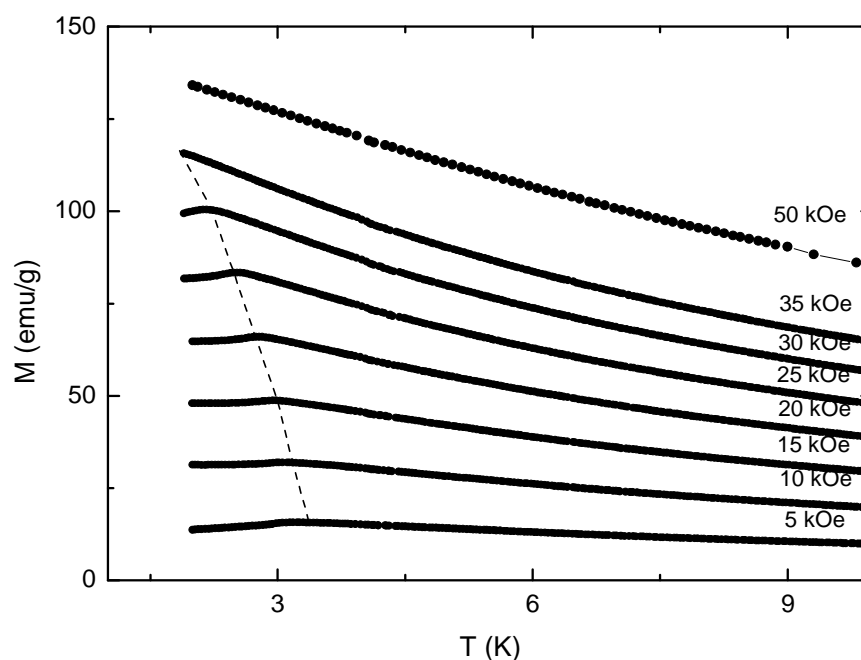


Рисунок 32. Температурные зависимости намагниченности $GdCoO_3$ в различных магнитных полях. Пунктирной линией показано смещение температуры Нееля при увеличении магнитного поля.

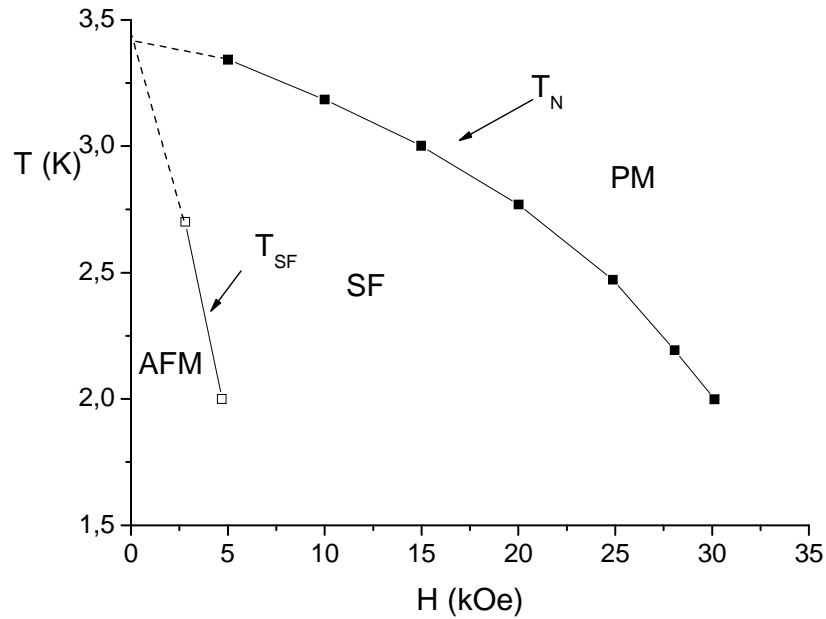


Рисунок 33. Полевая зависимость температуры Нееля T_N (верхняя кривая) и температуры спин-флоп перехода.

Сделаем оценку обменного поля через температуру Нееля. В теории среднего поля [60]

$$\mu_B H_E (Gd) = zIS = \frac{3kT_N}{S+1} = \frac{2}{3} kT_N \quad (11)$$

Воспользовавшись известным соотношением из [61]

$$H_{SF} = \sqrt{2H_A \times H_E}, \quad (12)$$

связывающем обменное поле H_E и поле магнитной анизотропии H_A , можно оценить величину последнего. Для $GdCoO_3$, полученного золь-гель методом (рисунок 31(а)), $H_E = 34$ kOe, $H_A = 0.33$ kOe. Для образца полученного методом твердофазного синтеза (рисунок 31(б)) $H_E = 31$ kOe, $H_A = 2.3$ kOe.

Эти данные можно сравнить с аналогичными характеристиками для монокристалла $GdAlO_3$ [62], где $H_E = 21$ kOe, $H_A \approx 3$ kOe. Различие связано с поликристаллическим характером наших образцов. Образцы, полученные твердофазным синтезом более анизотропны, чем образцы, полученные золь-гель методом.

Таким образом, полученное в эксперименте значение эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{eff} \approx 7.91\mu_B$ практически совпадает с теоретическим значением μ_{eff} для свободных ионов Gd^{3+} . Это в очередной раз подтверждает, что в рассматриваемом диапазоне температур выше 4К ионы Co^{3+} находятся в немагнитном состоянии. При температуре ниже 3.3 К в подрешетке гадолиния происходит переход в антиферромагнитное состояние.

Отрицательное значение асимптотической температуры Кюри указывает на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия Gd – Gd. Малость отличия $|\Theta_c|$ от T_N показывает, что при оценке значений обменного поля H_E и поля анизотропии H_A можно ограничиться учётом только межподрешёточного взаимодействия.

Очень низкая температура Нееля T_N приводит к тому, что критические поля не велики – поле спин-флоп перехода порядка 10 кОе, обменное поле $H_E \approx 20 \div 35$ кОе, поле анизотропии $H_A \approx 0.1 \div 3$ кОе. Константа обменного взаимодействия $J_{Gd-Gd} \approx -0.11$ К.

4.2. Высокотемпературное магнитное поведение $GdCoO_3$. Вклад ионов Co^{3+} в магнитные свойства $GdCoO_3$

На рисунке 34 сплошной линией представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исследуемого образца $GdCoO_3$ в диапазоне от 2 до 800 К в магнитном поле $H = 5$ кЭ. Сравнивая экспериментальную кривую магнитной восприимчивости $\chi(T)$ $GdCoO_3$ с графической зависимостью $\chi(T)$ для свободных ионов Gd^{3+} , полученную на основании формулы [63]:

$$\chi = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)N}{3k(T - \Theta)}, \quad (13)$$

где N – число ионов Gd^{3+} в единице объема, μ_B – магнетон Бора, k_B – постоянная Больцмана, $J = S = 7/2$, $g_J = 2$, видно, что с повышением температуры наблюдается различие между экспериментальными данными и расчетными результатами. Очевидно, что с ростом температуры в магнитной восприимчивости $GdCoO_3$

появляется вклад от ионов Co^{3+} . С ростом температуры вклад в магнитную восприимчивость GdCoO_3 ионов Co^{3+} увеличивается (рисунок 34, вставка).

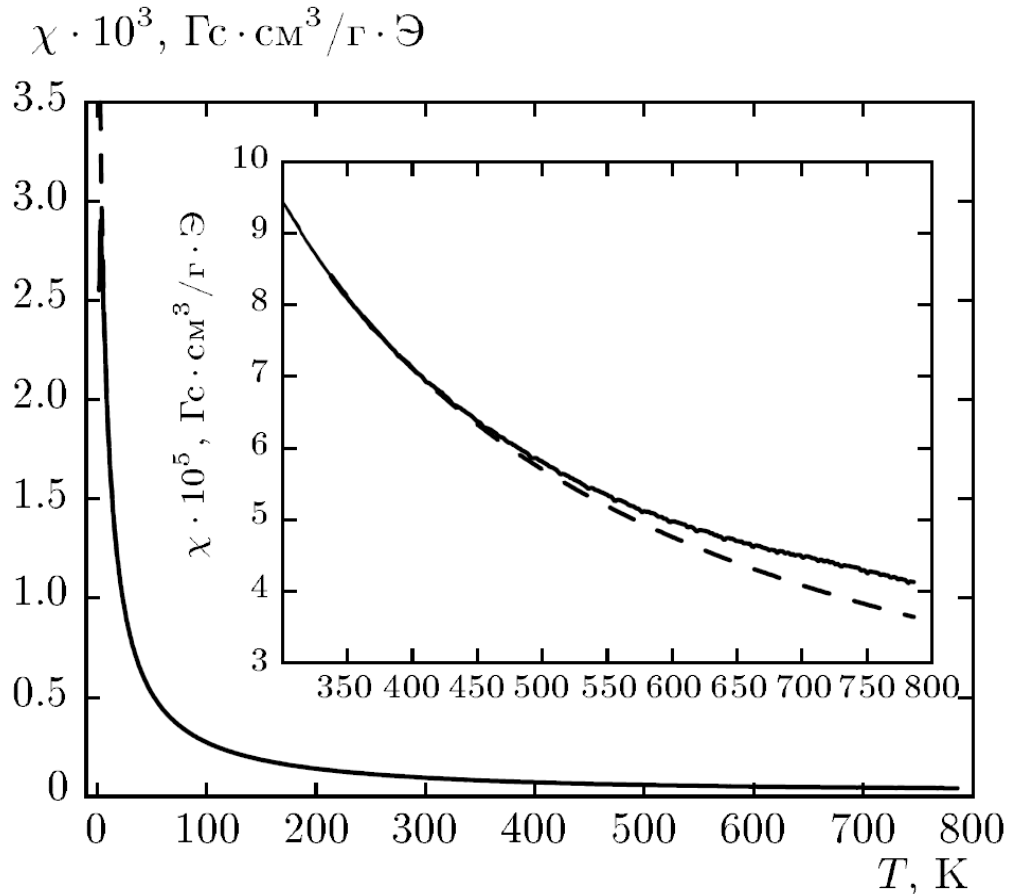


Рисунок 34. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образца GdCoO_3 (сплошная линия) и Co^{3+} (штриховая линия) в поле 5 кЭ. На вставке приведен высокотемпературный диапазон измерений, показывающий рост вклада от ионов Co^{3+} с повышением температуры.

Полную намагниченность GdCoO_3 можно представить в виде суммы двух независимых слагаемых:

$$M_{\text{GdCoO}_3} = M_{\text{Gd}} + M_{\text{Co}}, \quad (14)$$

где M_{Gd} и M_{Co} – намагниченность ионов, соответственно, гадолиния и кобальта.

Для описания вклада ионов кобальта в полную намагниченность GdCoO_3 в [54]

рассмотрена схема энергетических уровней ионов Co^{3+} , изображенная на рисунке 35.

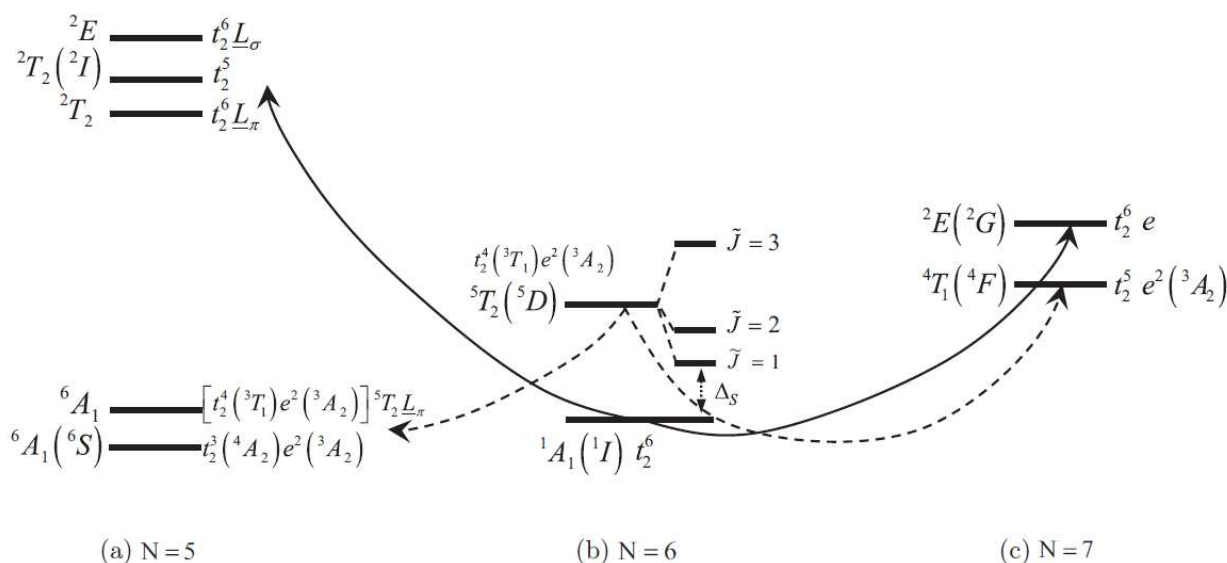


Рисунок 35. Набор низкоэнергетических термов кластера CoO_6 для d^5 (a), d^6 (b) и d^7 (c) электронных конфигураций в кристаллическом поле. Для стехиометрического образца GdCoO_3 при $T = 0$ заселен только низший низкоспиновый терм d^6 1A_1 , все остальные уровни свободны.

При низких температурах ионы кобальта в GdCoO_3 существуют в немагнитном LS-состоянии, и основным термом является низкоспиновый синглет 1A_1 , отделенный от триплетного подуровня $\tilde{J} = 1$ высокоспинового состояния ${}^5T_{2g}$ спиновой щелью Δ_S . При $\Delta_S = 150$ К, положение термов соответствует данным, полученным для LaCoO_3 в работах [9, 42, 53]. Так как ионный радиус гадолиния меньше ионного радиуса лантана, то возникает эффект химического давления, что приводит к стабилизации низкоспинового состояния и увеличению спиновой щели. Ниже мы найдем спиновую щель и ее температурную зависимость из моделирования экспериментальных данных по восприимчивости ионов Co^{3+} простыми расчетами в теории кристаллического поля. Поскольку дальнего магнитного порядка в наших образцах нет при $T > 4$ К, взаимодействие ионов кобальта $J_{\text{Co-Co}}$ достаточно учесть в простейшем приближении среднего поля, что сводит задачу вычисления восприимчивости к одноионному приближению.

Каждый подуровень с ненулевым полным моментом для $N = 6$ на рисунке 35 расщепляется на зеемановские мультиплеты с эффективным полем, определяемым суммой внешнего и молекулярного полей. Статистическая сумма ионов Co^{3+} для одного моля GdCoO_3 с энергетическими уровнями, соответствующими схеме на рисунке 35, представлена в виде:

$$\begin{aligned}
 Z = & [1 + e^{-\beta\Delta_S} + e^{-\beta\Delta_S} \cdot 2ch(g_1\mu_B\tilde{B}\beta + 2J_z\langle\mu\rangle\beta) + \\
 & + e^{-\beta(\Delta_S+2\tilde{\lambda})} + e^{-\beta(\Delta_S+2\tilde{\lambda})} \cdot 2ch(g'_2\mu_B\tilde{B}\beta + 2J_z\langle\mu\rangle\beta) + \\
 & + e^{-\beta(\Delta_S+2\tilde{\lambda})} \cdot 2ch(g''_2\mu_B\tilde{B}\beta + 2J_z\langle\mu\rangle\beta) + \\
 & + 3e^{-\beta(\Delta_S+5\tilde{\lambda})} + e^{-\beta(\Delta_S+5\tilde{\lambda})} \cdot 2ch(g'_3\mu_B\tilde{B}\beta + 2J_z\langle\mu\rangle\beta) + \\
 & + e^{-\beta(\Delta_S+5\tilde{\lambda})} \cdot 2ch(g''_3\mu_B\tilde{B}\beta + 2J_z\langle\mu\rangle\beta)]^{N_A},
 \end{aligned} \tag{15}$$

где N_A – число Авогадро, $\tilde{\lambda}$ – константа эффективного спин-орбитального взаимодействия, \tilde{B} – значение приложенного магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана, $\beta = 1/k_B T$ и μ_B – магнетон Бора. Факторы Ланде следующие: для триплета $\tilde{J} = 1$ $g_1 = 3.4$, для квинтета $\tilde{J} = 2$ $g'_2 = 3.1$ и $g''_2 = 1.8$, для септета $\tilde{J} = 3$ $g'_3 = 0.6$ и $g''_3 = 1.7$, $\tilde{\lambda} = 185$ К. [53]. Намагниченность $M = N_A \langle\mu\rangle$ в единицах среднего магнитного момента на спин получается обычным дифференцированием. Антиферромагнитное взаимодействие $J_{\text{Co-Co}}$ между ионами кобальта было рассмотрено в модельных вычислениях магнитной восприимчивости LaCoO_3 [9, 45] и аналогичное приближение было принято в [54] для GdCoO_3 . Согласно [9], $J_{\text{Co-Co}} = -27,5$ К. В процедуре подгонки высокотемпературной магнитной восприимчивости было также включено обменное взаимодействие Gd-Co. Оценка параметра $J_{\text{Gd-Co}}$ дала значение менее 1 К. Для высокотемпературной восприимчивости ионов Co, это взаимодействие ничтожно мало. То же самое касается и обменного взаимодействия Gd-Gd, рассматриваемого в предыдущем разделе, $J_{\text{Gd-Gd}} = -0.11$ К. Еще одна причина, по которой можно пренебречь низкотемпературной намагниченностью Gd – из-за нулевого магнитного момента низкоспинового состояния ионов Co^{3+} . Поэтому в дальнейших рассуждениях обменным взаимодействием Gd-Co можно пренебречь.

Предполагая, что необходимо рассмотреть только взаимодействие ближайших соседей и используя приближение среднего поля, можно найти вклад обмена в эффективное поле для расщепленных высокоспиновых состояний триплета, квинтета и септета, задаваемого выражением $\varepsilon_{exch} = 2J \langle \mu \rangle z m_S$, где $J = J_{Co-Co}$ - обменное взаимодействие, z - координационное число. Введение энергии антиферромагнитного обмена приводит к самосогласованному выражению для намагниченности на спин

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu_B} = \frac{2 \sinh\left(\frac{y_1}{T}\right) g_1 + 2 \exp\left(-\frac{2\tilde{\lambda}}{T}\right) \left[\sinh\left(\frac{y_2'}{T}\right) g_2' + \sinh\left(\frac{y_2''}{T}\right) g_2'' \right] + 2 \exp\left(-\frac{5\tilde{\lambda}}{T}\right) \left[\sinh\left(\frac{y_3'}{T}\right) g_3' + \sinh\left(\frac{y_3''}{T}\right) g_3'' \right]}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_S}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2\tilde{\lambda}}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{5\tilde{\lambda}}{T}\right) + 2 \cosh\left(\frac{y_1}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{2\tilde{\lambda}}{T}\right) \left[\cosh\left(\frac{y_2'}{T}\right) + \cosh\left(\frac{y_2''}{T}\right) \right] + 2 \exp\left(-\frac{5\tilde{\lambda}}{T}\right) \left[\cosh\left(\frac{y_3'}{T}\right) + \cosh\left(\frac{y_3''}{T}\right) \right]}$$

(16),

$y_1 = g_1 \mu_B \tilde{B} + 2Jz \langle \mu \rangle$, y_2' , y_2'' , y_3' и y_3'' - получены из y_1 при замене g_1 на g_2' , g_2'' , g_3' и g_3'' , соответственно. Уравнение самосогласования (16) может быть записано в виде

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu_B} = \exp(-\beta \Delta_S) Z^{-1} \{ 2 \sinh(y_1) g_1 + 2 \exp(-2\tilde{\lambda}\beta) [\sinh(y_2') g_2' + \sinh(y_2'') g_2''] + 2 \exp(-5\tilde{\lambda}\beta) [\sinh(y_3') g_3' + \sinh(y_3'') g_3''] \}$$

(17)

Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, все высокоспиновые подуровни соединятся вместе в один высокоспиновый терм со спином $S = 2$, орбитальным моментом $L = 1$ и полной кратностью вырождения $g_{HS} = 15$, и выражение (17) заметно упростится

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

(18)

где $x = g \mu_B \tilde{B} \beta + Jz \langle \mu \rangle \beta$, $\beta = 1/k_B T$ 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:

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

(19)

$C_{eff} = g^2 \mu_B^2 S(S+1) n_{HS}$ - эффективная константа Кюри, зависящая от заселенности высокоспинового состояния, а n_{HS} выражается формулой (5). Эффективная температура Кюри

$$\Theta_{eff} = \frac{J_{Co-Co} z S(S+1)}{3k_B} n_{HS}. \quad (20)$$

Как можно видеть из этих выражений, эффективный магнитный момент кобальта и температура Кюри зависят от температуры. Это происходит потому, что возбужденное высокоспиновое магнитное состояние отделено от немагнитного низкоспинового состояния энергетической щелью Δ_s . Спиновая щель, зависящая от температуры, определяет магнитную восприимчивость ионов Co^{3+} . При низких температурах, концентрация n_{HS} стремится к нулю. То же самое происходит и с магнитной восприимчивостью ионов Co^{3+} (рисунок 36).

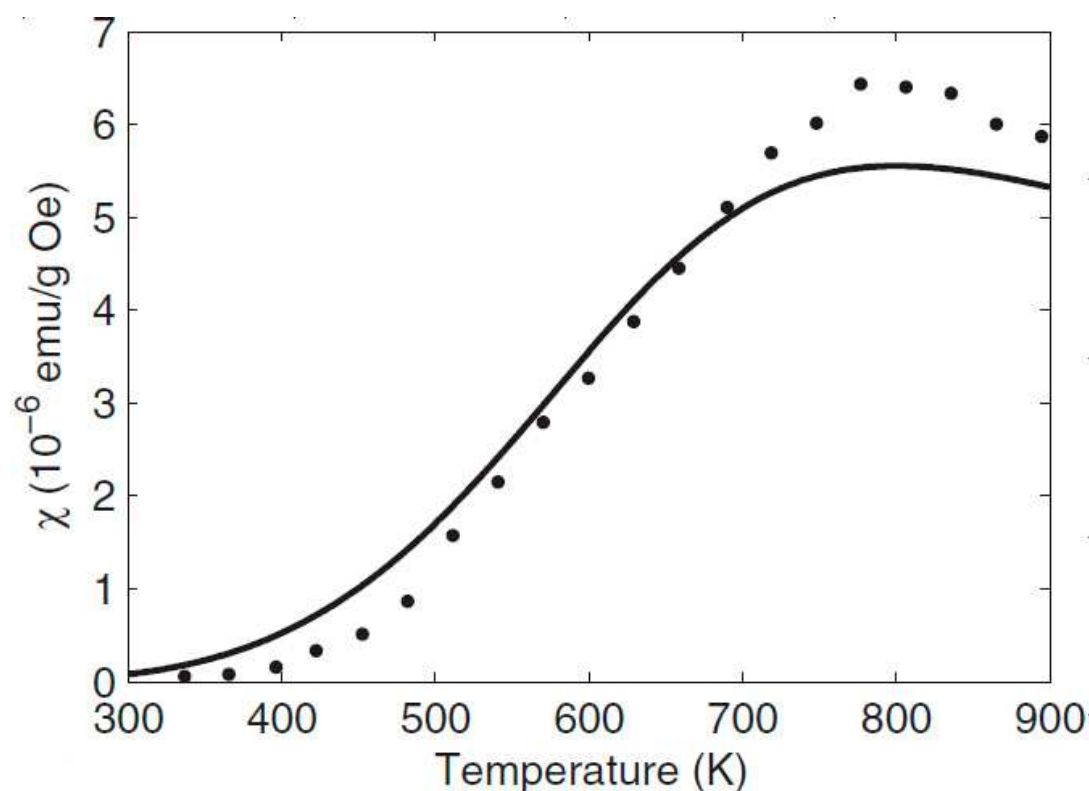


Рисунок 36. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ионов Co^{3+} . Результат вычислений восприимчивости ионов Co^{3+} по закону Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом, зависящим от температуры, показан сплошной линией. Точками показана магнитная восприимчивость Co^{3+} как разница между экспериментальными данными и рассчитанными по формуле (13).

Отличительной способностью, как отмечалось во введении и главе 2, редкоземельных кобальтитов является их аномальное тепловое расширение. Согласно [13], температурные зависимости коэффициента расширения для LnCoO_3 , где $\text{Ln} = \text{La, Dy, Sm, Pr, Y, Gd}$ 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 $10Dq$. Для ряда редкоземельных кобальтитов было предложено аналитическое выражение для температурной зависимости спиновой щели [13]. Энергия $\Delta_s(T)$ подгонялась при помощи степенной функции

$$\Delta_s(T) = \Delta_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_s} \right)^n \right], \quad (21)$$

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. Согласно [13], для GdCoO_3 $\Delta_0 = 2260$ К, $T_s = 717$ К, $n = 3.39$. Вычисление спиновой щели для GdCoO_3 при низких температурах, используя уравнение Берча-Мурнагана [52] приводит к значению $\Delta_s \approx 2000$ К, которое согласуется с полученным в [13]. Сплошная линия на рисунке 36 показывает результаты вычислений χ_{Co} , используя выражение (19), 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 36 точками. Качественно, результаты, полученные в данной работе, идентичны результатам, полученным в [13]. Однако, более широкий интервал температур, особенно в высокотемпературной области, где вклад от кобальта существенно растет, делает наши данные более надежными, чем результаты [13] для более узкого интервала температур.

Кроме того, отличие в количественной оценке возникает из-за различий в предположениях для возбужденного магнитного состояния. Нами в качестве ближайшего возбужденного уровня берется высокоспиновый терм с кратностью вырождения $g_{HS} = 15$, в то время как в работе [13] в качестве предполагаемой модели рассматривается промежуточнospиновое состояние со спином $S = 1$. На рисунке 37 показано изменение спиновой щели с увеличением температуры для полученных значений $\Delta_0 = 2300$ К, $T_S = 800$ К и $n = 4$.

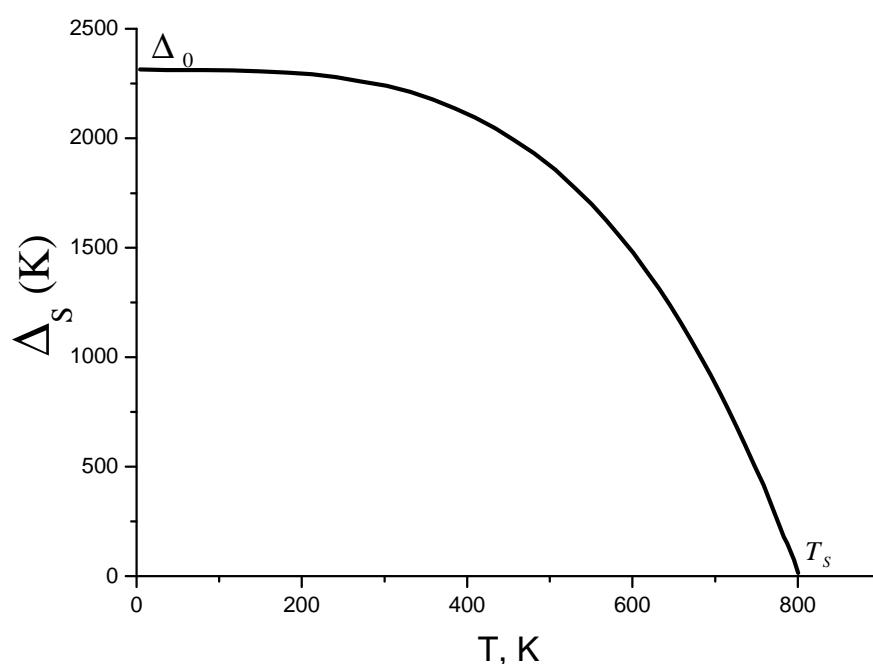


Рисунок 37. Температурная зависимость спиновой щели Δ_s .

Выше 800К высокоспиновое состояние лежит ниже по энергии, хотя за счет конечности температуры по-прежнему заселены оба терма с разными мультиплетностями.

4.3. Молярная теплоемкость

Измерения теплоемкости выполнены Верещагиным Сергеем Николаевичем (ИХХТ г. Красноярск).

Рисунок 38 показывает температурную зависимость теплоемкости (C_p) для двух образцов, приготовленных по различным технологиям. Оба образца показывают широкий пик теплоемкости с максимумом при $T = 706$ К. Наблюдаемое отклонение между значениями теплоемкости для данных образцов не превышает

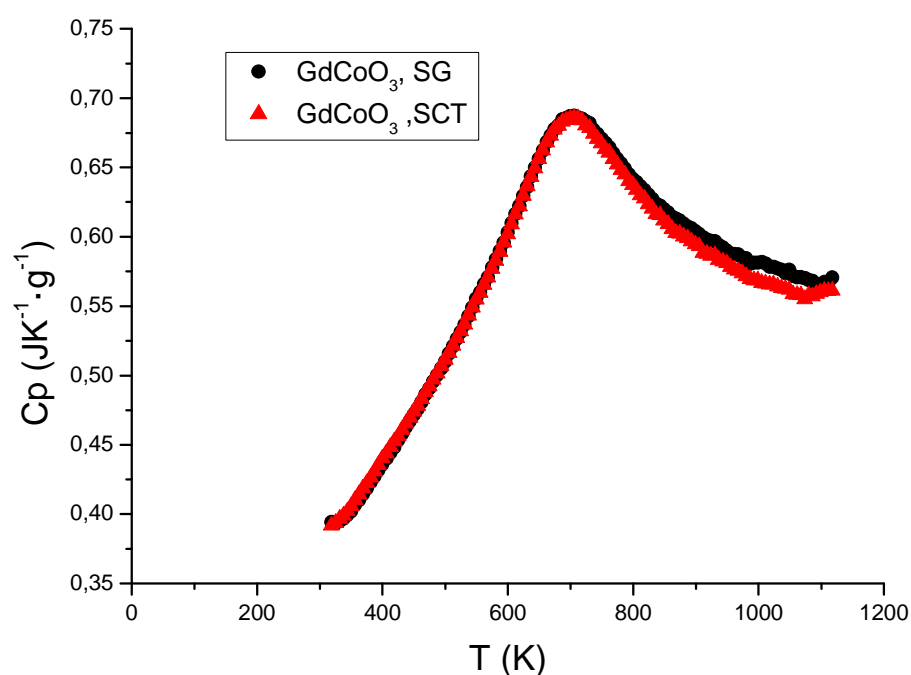


Рисунок 38. Температурная зависимость измеренной теплоемкости C_p .

четырёх 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 [27].

4.4. Сравнение экспериментальных данных с результатами LDA + GTB – расчета электронной структуры и диэлектрической щели

Расчеты электронной структуры и температурной зависимости диэлектрической щели с учетом сильных электронных корреляций многоэлектронным методом LDA+GTB проведены Орловым Юрием Сергеевичем (ИФ СО РАН, лаборатория ФМЯ) [52, 54].

Результаты расчетов квазичастичного спектра GdCoO_3 при $T = 0$ представлены на рисунке 39.

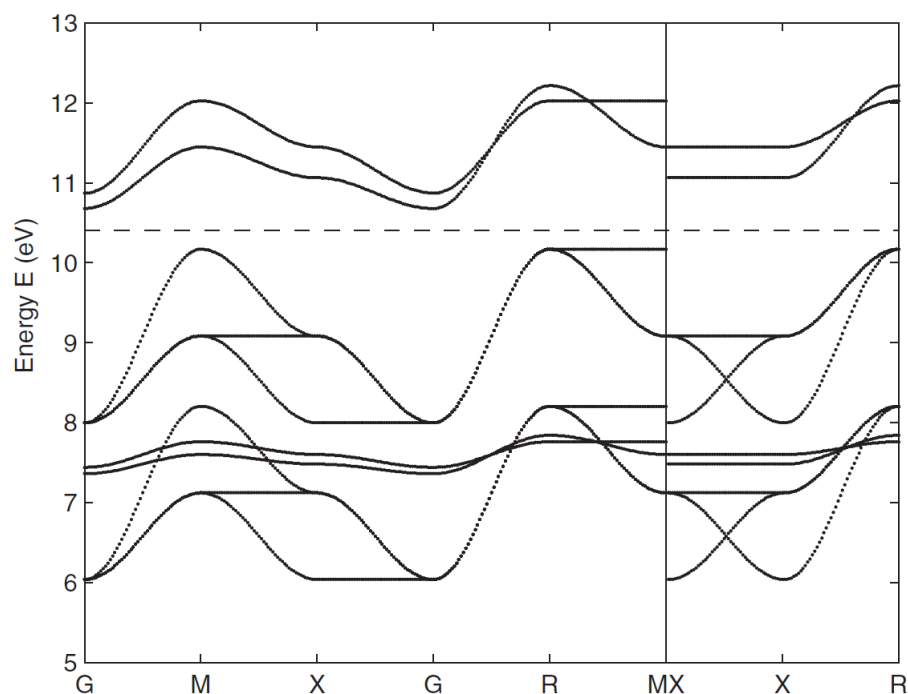


Рисунок 39. Квазичастичный спектр при $T = 0$. GdCoO_3 – диэлектрик с переносом заряда и шириной диэлектрической щели $E_g \approx 0.5$ эВ. G (0,0,0), M ($\pi,\pi,0$), X ($\pi,0,0$)/(0, $\pi,0$), R (π,π,π) – симметричные точки зоны Бриллюэна. Более/менее темные цвета дисперсионных кривых соответствуют большей/меньшей интенсивности квазичастичного спектра. Появление сильной интенсивности соответствует вырождению нескольких уровней.

С повышением температуры квазичастичный спектр претерпевает существенные изменения. Увеличивается термическая заселенность подуровней

$\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ 5T_2 - терма и, как следствие, появляются вклады от всевозможных переходов, не запрещенных правилом отбора по спину и проекции спина, что приводит к появлению внутрищелевых состояний и уменьшению диэлектрической щели. Результаты самосогласованного расчета зонной структуры и положения химического потенциала (штриховые линии) для температур 750 К и 800 К представлены на рисунке 40. Спектральный вес и ширина внутрищелевой зоны пропорциональны заселенности подуровней $\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ высокоспинового состояния, то есть зависят от Δ_S . При $T = 750$ К GdCoO_3 все еще сохраняет диэлектрические свойства (рисунок 40 (а)), ширина щели немногим более 0.2 эВ. Повышение температуры до 780 К приводит к перекрыванию зон и диэлектрическая щель исчезает вовсе (рисунок 40 (б)), GdCoO_3 приобретает металлические свойства.

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.

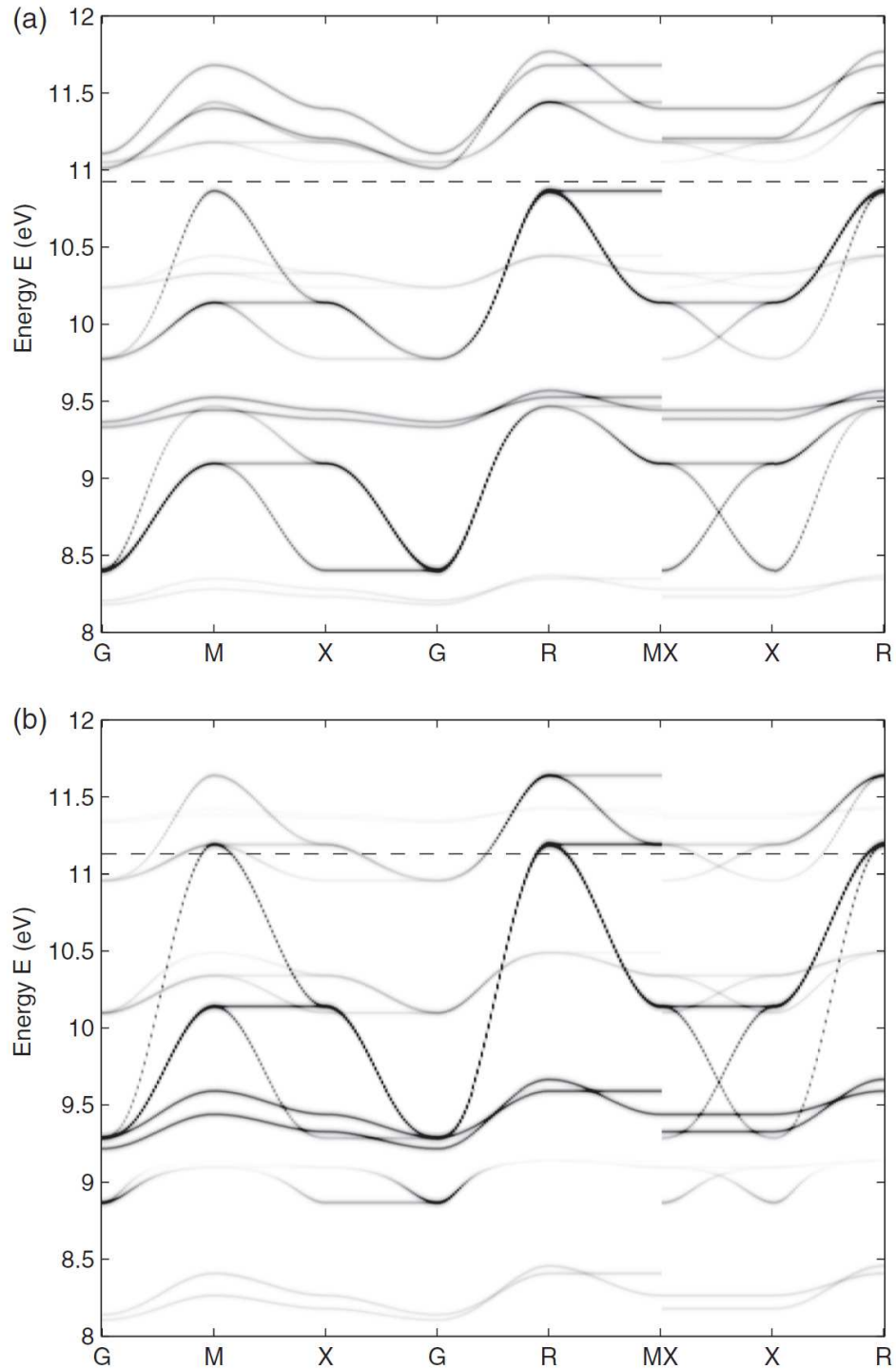


Рисунок 40. Влияние температурной заселенности высокоспинового состояния при высокой температуре. (a) При $T = 750$ К, внутрищелевые состояния наблюдаются как вблизи уровня химического потенциала, так и внутри валентной зоны и зоны проводимости; (b) при $T = 800$ К, зонная структура имеет полуметаллический вид с электронами и дырками на уровне химического потенциала. Пунктирная линия показывает химический потенциал.

По результатам расчетов зонной структуры построена зависимость диэлектрической щели E_g от температуры (рисунок 41) и проведено сравнение с экспериментальными данными по теплоемкости.

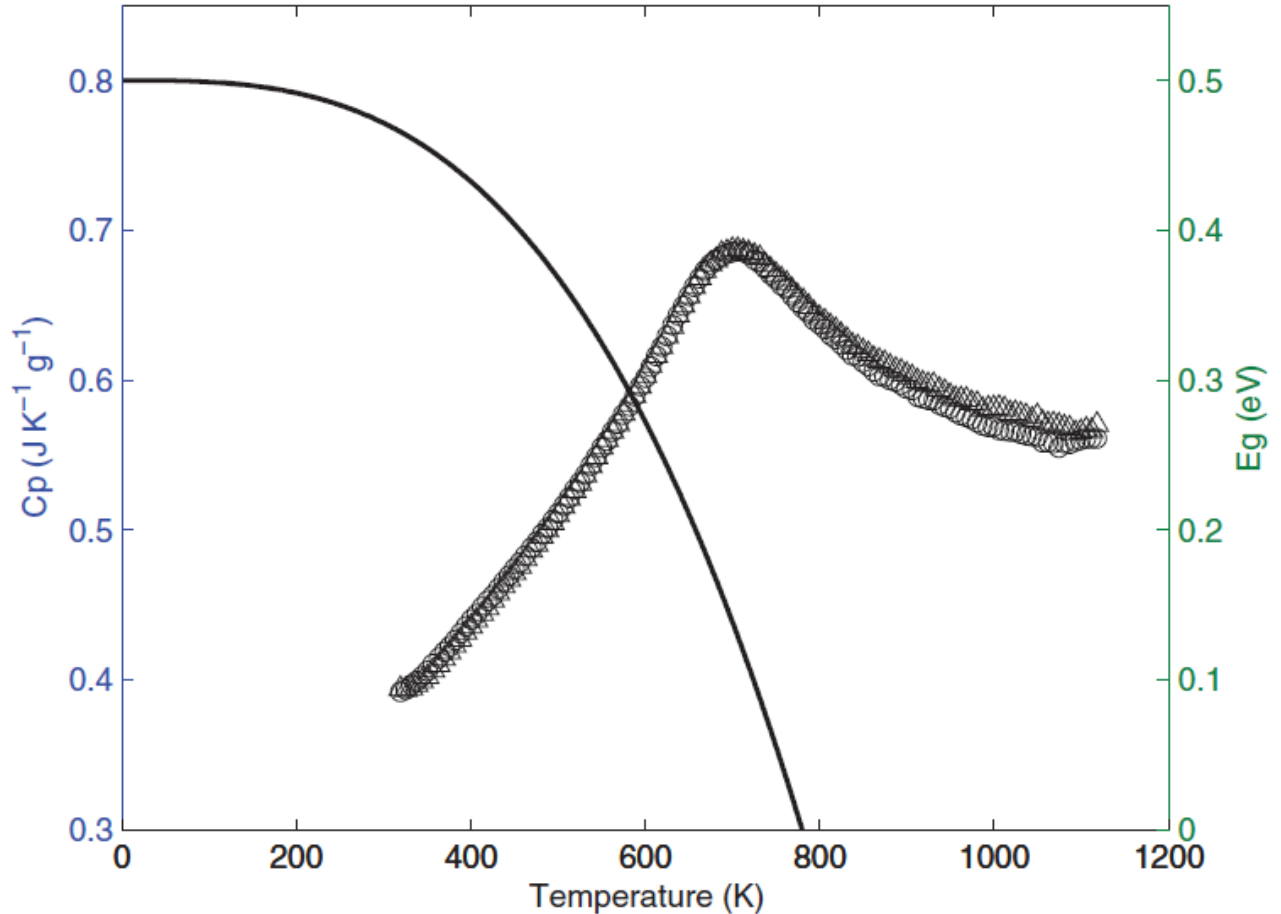


Рисунок 41. Температурные зависимости теплоемкости и вычисленной диэлектрической щели E_g .

Из-за зависимости спиновой щели Δ_S от температуры в $GdCoO_3$, диэлектрическая щель E_g уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю при $T_{IMT} \approx 780$ К. Из рисунка 41 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} .

ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ СПИНОВОЙ ЩЕЛИ ОТ ОБЪЕМА ДЛЯ СОСТАВОВ $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

5.1. Влияние химического давления на спиновую щель: оценка из уравнения Берча-Мурнагана

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 . Причиной этого является рекордная сжимаемость Co – O связи в кобальт-оксидных соединениях [64]. Значение Δ_s , определяемое как разность энергий высокоспинового и низкоспинового состояний, для GdCoO_3 можно найти из следующих соображений. Эти энергии могут быть представлены через внутриионные параметры Рака (кулоновского взаимодействия) и величину кристаллического поля $\Delta = 10 Dq$. Предположив, что параметры Рака для Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 одинаковы, выражаем зависимость Δ_s от межатомного расстояния, определяемого величиной 2Δ :

$$\Delta_s = \Delta_{\text{at}} + 2\Delta, \quad (22)$$

где Δ_{at} – величина щели, определяемая энергией кулоновского взаимодействия. В результате лантаноидного сжатия параметр Δ различается для LaCoO_3 и GdCoO_3 и можно записать

$$\Delta_s(\text{Gd}) = \Delta_s(\text{La}) + 2(\Delta(\text{Gd}) - \Delta(\text{La})) \quad (23)$$

Величину дополнительного химического давления P , возникающего при лантаноидном сжатии, находим из уравнения состояния Бёрча – Мурнагана [65,66]

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - B_0') \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (24)$$

где B_0 и B_0' - эмпирические параметры, имеющие смысл изотермического модуля всестороннего сжатия и его первой производной по давлению. Для перовскитоподобных кобальтитов $B_0' = 4$, что приводит к упрощению формулы (24)

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (25)$$

Для LaCoO_3 $B_0 = 150$ ГПа [64], V_0 – объем элементарной ячейки LaCoO_3 , а V – объем элементарной ячейки для лантаноида Ln. Для LaCoO_3 $V_0 = 222,83 \text{ \AA}^3$, для GdCoO_3 $V = 210,2 \text{ \AA}^3$. Отсюда получаем $P = 9,81$ ГПа. Сжатие решетки приводит к увеличению кристаллического поля. Зависимость кристаллического поля от давления можно представить виде:

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha_\Delta P \quad (26)$$

Барическую производную α_Δ можно рассматривать как эмпирический параметр. В работе [67] эта величина была определена из исследований спинового кроссовера (перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$) в магнезиовюстите $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, который обладает похожим типом химической связи и похожим механизмом формирования электронной структуры. Для оценки примем, что для GdCoO_3 величина α_Δ такая же и равна $\alpha_\Delta = 0,0078$ эВ/ГПа. Тогда величину спиновой щели в GdCoO_3 получаем равной $\Delta_s \approx 2000$ К. Для других лантаноидов по известной величине объема ячейки можно также оценить величину спиновой щели (таблица 2).

Лантаноид	$V(\text{Ln}), \text{ \AA}^3$	$P(V), \text{ GP}$	$\Delta_s, \text{ K}$
La	222.83	0	150
Pr	217.74	3,6	810
Nd	215.24	5,6	1160
Sm	212.74	7,6	1500
Gd	210.23	9,8	2000
Tb	208.49	11,4	2200

Dy	206.9	12,9	2500
Ho	205.45	14,3	2750
Er	204.03	15,8	3000
Tm	220.63	17,2	3300
Yb	201.29	18,7	3500
Lu	200.13	20	3800

Таблица 2. Объемы элементарных ячеек для лантаноидного ряда и рассчитанные значения спиновой щели.

На основании табличных данных построены графические зависимости (рисунок 42) объема элементарной ячейки и величины спиновой щели в зависимости от замещающего лантан редкоземельного элемента.

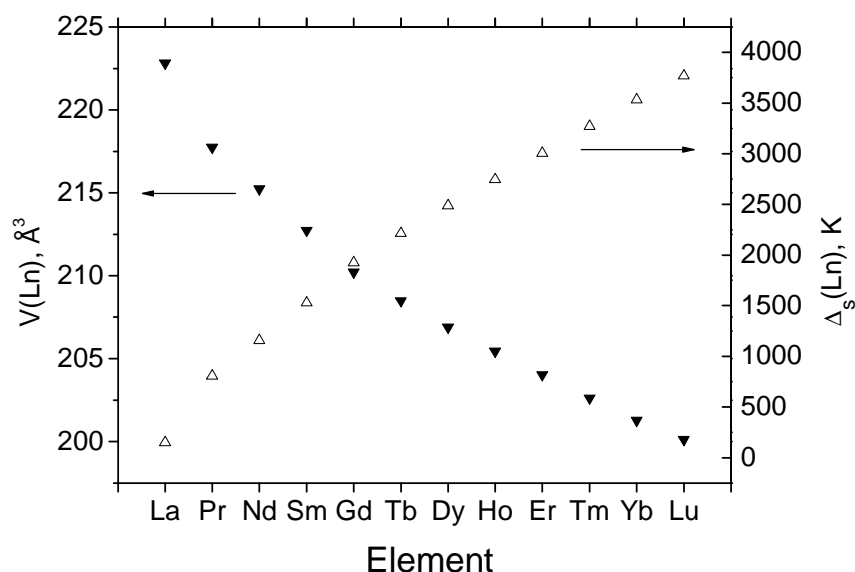


Рисунок 42. Зависимость объема элементарной ячейки кобальтита LnCoO_3 $V(\text{Ln})$ от замещающего лантан редкоземельного иона (черные треугольники) и аналогичная зависимость спиновой щели $\Delta_s(\text{Ln})$ (белые треугольники).

К аналогичной стабилизации низкоспинового состояния и увеличению спиновой щели Δ_s приводит частичное замещение одного лантаноида на другой с меньшим ионным радиусом. Так, в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ при замещении La на ион Eu с увеличением концентрации x лучше проявляются и дольше сохраняются

с ростом температуры диэлектрические свойства [28]. Мы получили и исследовали образцы с замещением лантана на гадолиний для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$). Результаты структурного анализа и величины объема были приведены в параграфе 3.3. Используя эти данные, приведенные в таблице 3, мы оценили из уравнения Берча-Мурнагана величины химических давлений и зависимость спиновой щели от концентрации замещения (рисунок 43).

Состав	$V/Z, \text{Å}^3$	Параметры ячейки, Å
LaCoO_3	56.02 тригональная, $Z=6$	5.44459(2) 13.0931(1)
$\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$	55.79 тригональная, $Z=6$	5.43871(7) 13.0675(2)
$\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	55.60 тригональная (55%)	5.4337(1) 13.0467(5)
	55.68 ромбическая (46%)	5.4325(3) 5.3739(3) 7.6301(4)
$\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$	55.38 ромбическая, $Z=4$	5.4151(1) 5.3715(1) 7.6156(2)
$\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	54.16 ромбическая, $Z=4$	5.3436(10) 5.3611(5) 7.5614(12)
GdCoO_3	52.54 ромбическая, $Z=4$	5.2256(3) 5.3935(2) 7.4568(1)

Таблица 3. Удельный объем и параметры ячейки образцов, полученных золь-гель методом.

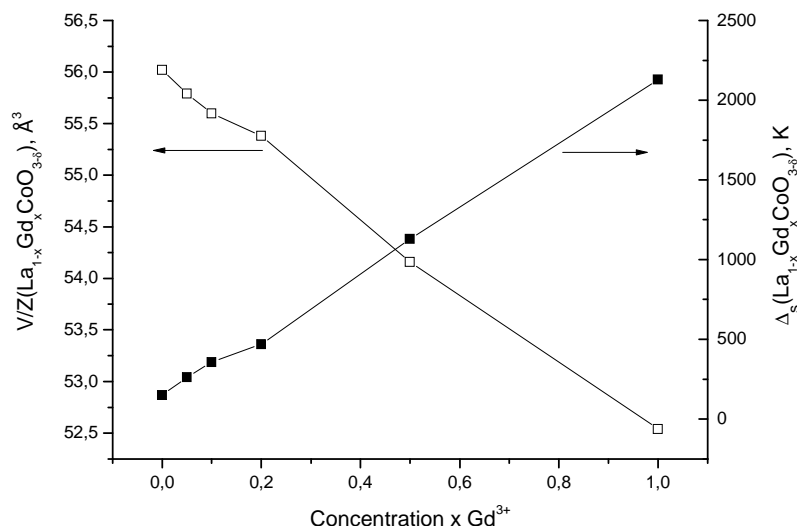


Рисунок 43. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации Gd в $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$) (белые квадраты) и аналогичная зависимость спиновой щели Δ_s (черные квадраты).

Из рисунка 43 видно, что подбором состава можно управлять величиной спиновой щели и получать максимум на температурной зависимости восприимчивости в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ в широком интервале температур.

5.2. Высокотемпературное магнитное поведение $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: определение температурно и концентрационно зависящей спиновой щели

В данном параграфе мы повторим определение спиновой щели с помощью высокотемпературных магнитных измерений, как это было сделано в гл. 4 для GdCoO_3 . В результате мы найдем температурные зависимости спиновой щели при разных концентрациях гадолиния.

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 44 для состава $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$ и на рисунке 45 для

состава $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$. Для GdCoO_3 магнитная восприимчивость в интервале температур от 2 до 1000 К рассматривалась выше.

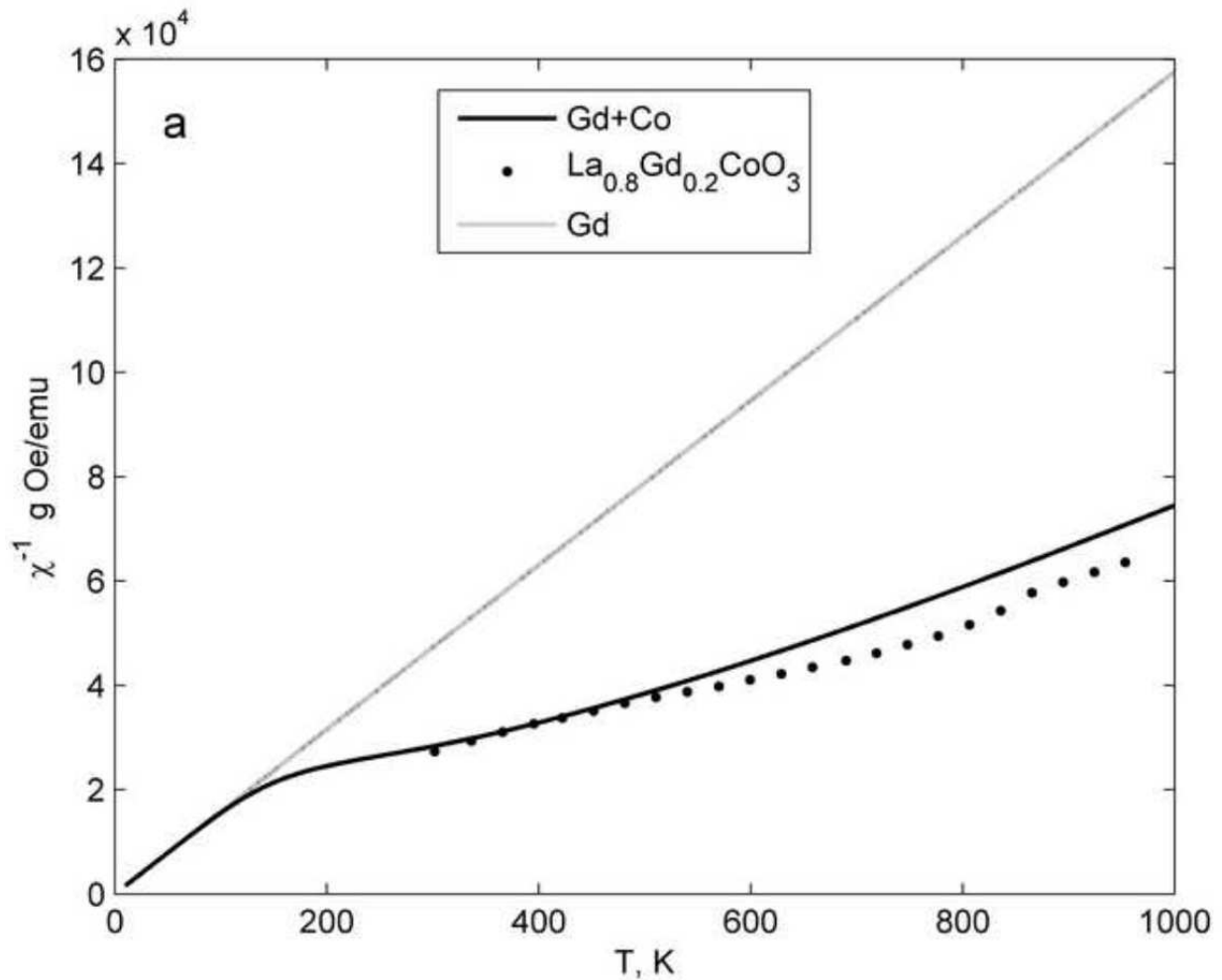


Рисунок 44. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$, измеренной в поле 5 кЭ (темные круги) и вклад ионов Gd^{3+} (серая линия). Рассчитанная обратная восприимчивость $\chi_{\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3}^{-1}$ (сплошная черная кривая) с эффективным моментом Co^{3+} , зависящим от температуры.

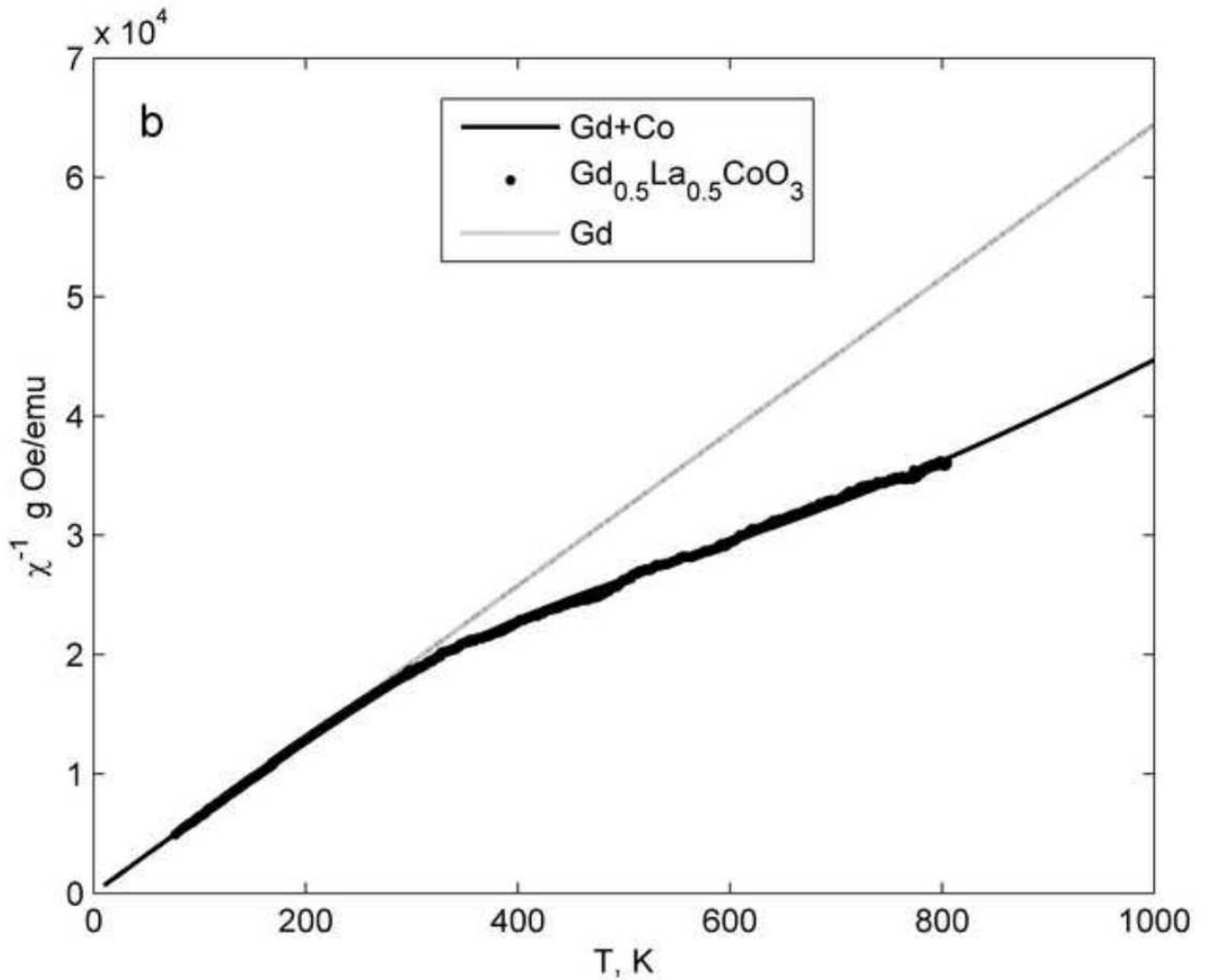


Рисунок 45. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для образца состава $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, измеренной в поле 5 кЭ (темные круги) и вклад ионов Gd^{3+} (серая линия). Рассчитанная обратная восприимчивость $\chi_{\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3}^{-1}$ (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:

$$M_{\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3} = M_{\text{Gd}} + M_{\text{Co}}, \quad (27)$$

где M_{Gd} и M_{Co} - соответственно намагниченности ионов гадолиния и ионов кобальта. Мы вычитаем из полной восприимчивости парамагнитный вклад

гадолиния с учетом его концентрации и находим из измерений вклад от кобальта.

Для описания вклада ионов Co^{3+} в полную намагниченность $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ необходимо рассмотреть энергетические уровни ионов Co^{3+} в кристаллическом поле. Основное состояние представлено низкоспиновым синглетом 1A_1 , отделенным от высокоспинового состояния $^5T_{2g}$ спиновой щелью Δ_S . При $\Delta_S = 150$ К и $x = 0$, положение терма соответствует данным, полученным для LaCoO_3 [9, 42, 53]. Из-за значительной сжимаемости Co-O связи, замещение одного редкоземельного иона на другой ион с меньшим ионным радиусом, приводит, в случае лантаноидов, к возникновению химического давления, эквивалентного внешнему давлению [64]. Подобное замещение стабилизирует низкоспиновое состояние, увеличивая значение спиновой щели.

Используя формулы 19 и 20 с “эффективными” константой и температурой Кюри, зависящими от заселенности высокоспинового состояния (4), учитывая температурную зависимость спиновой щели (21), можно рассчитать подгоночные параметры T_S и n . Результаты вычислений обратной магнитной восприимчивости для составов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5$) и экспериментальные данные представлены на рисунках 44 и 45. Значения Δ_0 и подгоночных параметров указаны в таблице 4.

На рисунке 46 представлены температурные зависимости спиновой щели Δ_S , рассчитанные 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 обработки высокотемпературных данных по магнитной восприимчивости и при использовании уравнения Берча-Мурнагана, рассмотренного в предыдущем параграфе, видно, что наблюдается хорошее согласие в значениях, полученных двумя разными способами (рисунок 47).

	Δ_0	T_S	n
	(K)	(K)	
$\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$	600	600	3.5
$\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	1300	750	4
GdCoO_3	2300	800	4

Таблица 4. Значения подгоночных параметров для расчетной магнитной восприимчивости соединений $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5, 1$).

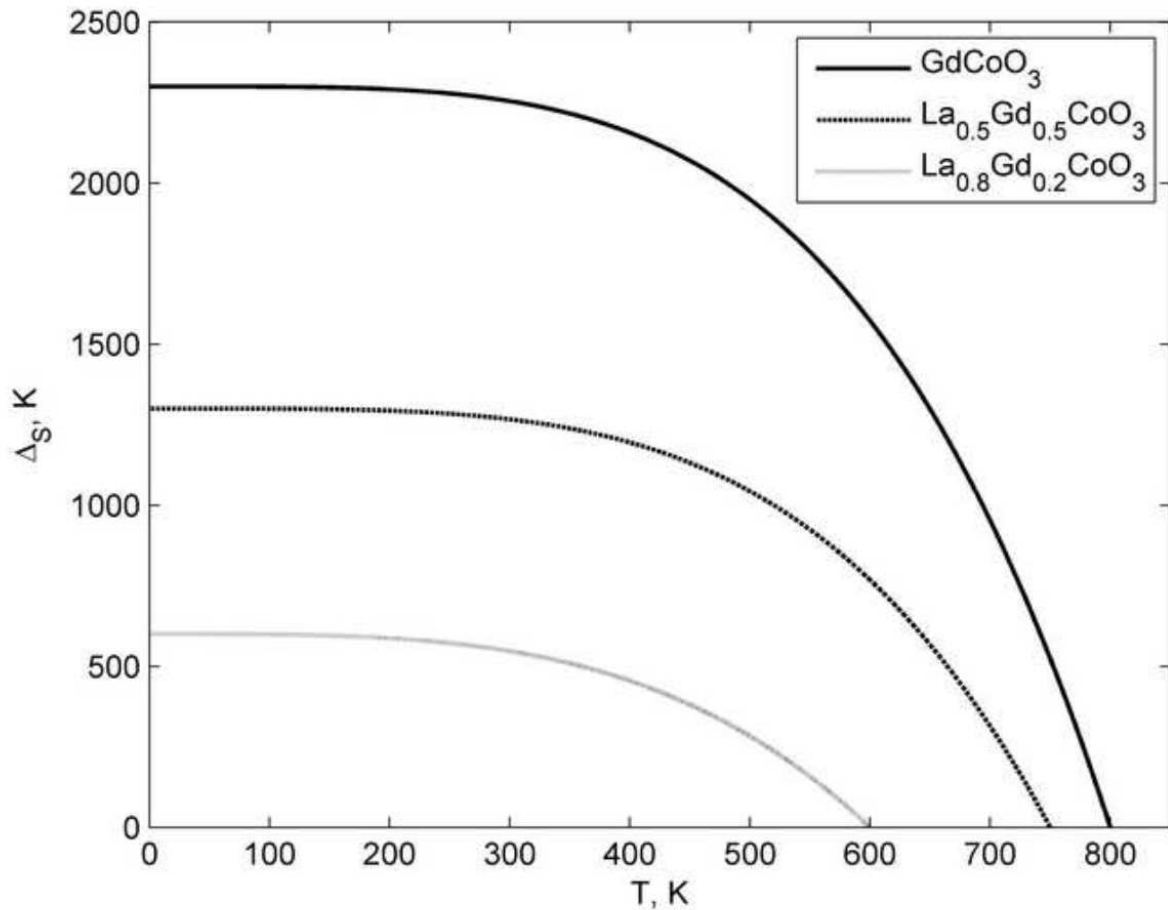


Рисунок 46. Температурная зависимость спиновой щели Δ_S , рассчитанной на основании значений подгоночных параметров, полученных из магнитной восприимчивости χ для образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2, 0.5, 1$).

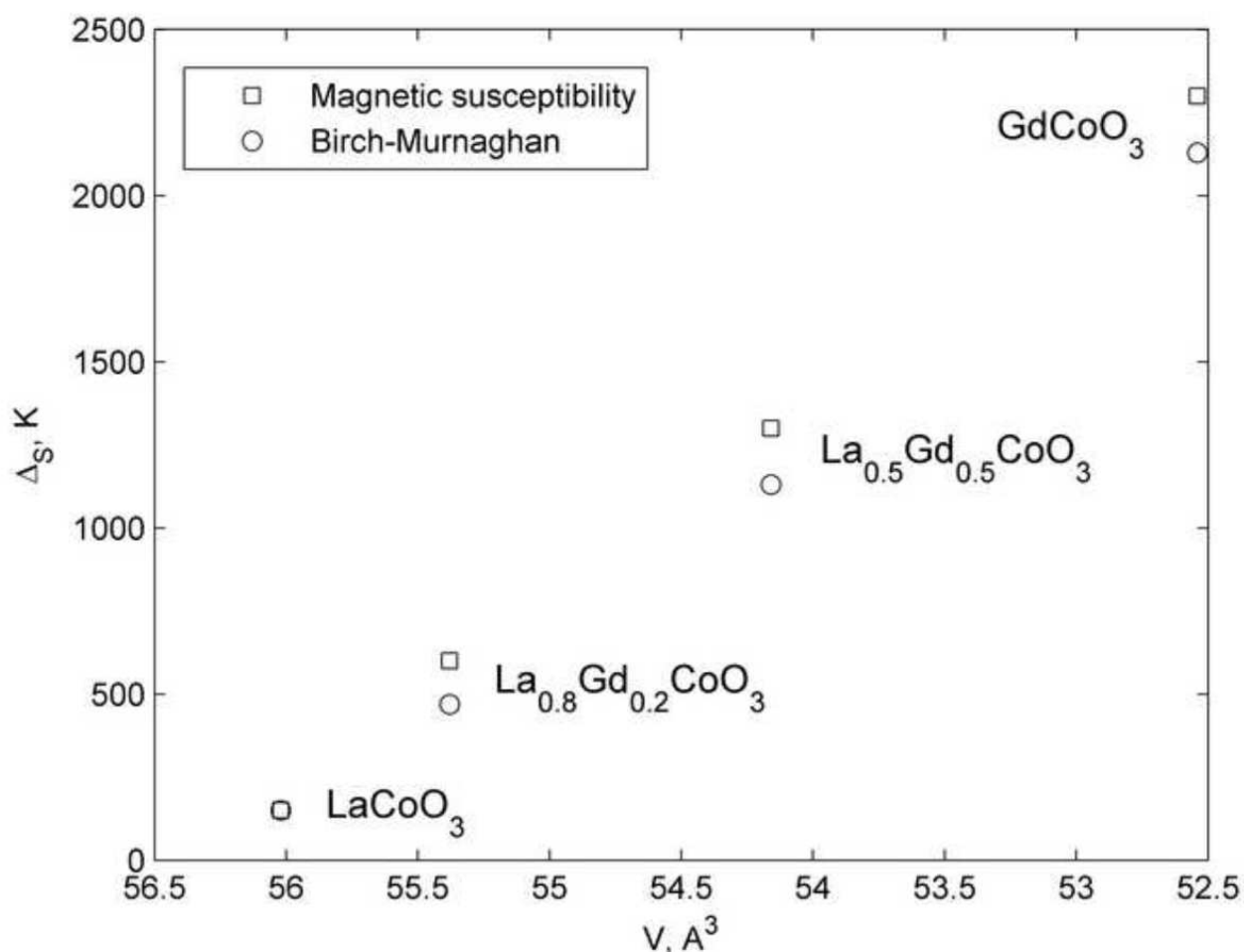


Рисунок 47. Сравнение значений спиновой щели Δ_0 (спиновая щель при $T = 0$) в зависимости от объема элементарной ячейки для составов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 1$), полученных из уравнения Берча-Мурнагана (круги) и по измерениям магнитной восприимчивости (квадраты) (21).

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 .

ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза получена серия высококачественных поликристаллических образцов $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8$). 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” и объемом элементарной ячейки 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 GdCoO_3 , 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, большой 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 зависимости спиновой щели от объема элементарной ячейки, возникающей из – за лантаноидного сжатия в ряду $LnCoO_3$. Экспериментальное определение спиновой щели для $La_{0.2}Gd_{0.8}CoO_3$, $La_{0.5}Gd_{0.5}CoO_3$ и $GdCoO_3$ из высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости подтвердило сделанную оценку и показало возможность управления величиной спиновой щели за счет изменения состава в твердых растворах $La_{1-x}Gd_xCoO_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. G. Bhide, D. S. Rajoria. Mossbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1972. – V.6. – №. 3. – P. 1021 – 1032.
2. C. Y. Chang, B. N. Lin, H. C. Ku, Y. Y. Hsu. Occurrence and Variation of Spin-State Transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ Cobaltates// *Chinese Journal of Physics*. – 2003. – V. 41. – P. 662 -670.
3. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – №. 2. – article № 020402.
4. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, Y.S. Reddy, G. Rama Rao, G.V. Subba Rao, C.N.R. Rao. Localized-to-Itinerant Electron Transitions in Rare-Earth Cobaltates// *Physical Review B*. – 1972. – V.28. – P. 1133 – 1136.
5. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, Y.S. Reddy, G. Rama Rao, C.N.R. Rao. Spin-State Equilibria in Holmium Cobaltate// *Physical Review B*. – 1973. – V.8. – P. 5028 – 5034.
6. G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield, D.E. Williams. The rare earth cobaltates: localized or collective electron behavior?// *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1988. – V.21. – P. 2871 – 2880.
7. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in LCoO_3 ($L = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$)// *Physical Review B*. – 2004. – V.69. – article № 134409.
8. Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников. Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов GdCoO_3 и SmCoO_3 // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – №. 11. – С. 32 – 35.
9. M.J.R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol, Eun Sang Choi, Jun Lu, H. Zheng, J.F. Mitchell. Diamagnetic to paramagnetic transition in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2009. – V.79. – article № 214421.

10. Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников, А.Д. Васильев, Н.В. Булина, Е.Б. Панченко. Влияние допирования стронцием и барием на магнитное состояние и электропроводность $GdCoO_3$ // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 8. – С. 1427 – 1435.
11. P. G. Radaelli, S.-W. Cheong. Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3$ // Physical Review B. – 2002. – V.66. – article № 094408.
12. I. A. Nekrasov, S.V. Sreltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Influence of rare-earth ion radii on the low-spin to intermediate-spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: $LaCoO_3$ versus $HoCoO_3$ // Physical Review B. – 2003. – V.68. – article № 235113.
13. 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.
14. W. Wei-Ran, X. Da-Peng, S. Wen-Hui, D. Zhan-Hui, X. Yan-Feng, S. Geng-Xin. Raman Active Phonons in $RCoO_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ and Dy) Perovskites// Chinese Physics Letters. – 2005. – V.22. – P. 2400 – 2402.
15. K. Knizek, P. Novak, Z. Jirak. Spin state of $LaCoO_3$: Dependence on CoO_6 octahedra geometry// Physical Review B. – 2005. – V.71. – article № 054420.
16. L. Runru, X. Dapeng, L. Shuang, L. Zhe, X. Yanfeng, W. Deyong, S. Wenhui. Solid-state synthesis and properties of $SmCoO_3$ // Frontiers of Chemistry in China. – 2006. – V.4. – P. 398 – 401.
17. K. Berggold, M. Kriener, P. Becker, M. Benomar, M. Reuther, C. Zobel, and T. Lorenz. Anomalous expansion and phonon damping due to the Co spin-state transition in $RCoO_3$ ($R = La, Pr, Nd, \text{ and } Eu$)// Physical Review B. – 2008. – V.78. – article № 134402.
18. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, C. de la Calle, V. Pomjakushin. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $RCoO_3$ ($R = Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) perovskites// Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V.16. – P. 1555 – 1560.

19. Y. Ren, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. D. Jorgensen, S. Short, H. Kim, Th. Proffen, S. Chang, R. J. McQueeney. Spin-state transitions in PrCoO_3 studied with neutron powder diffraction// *Physical Review B*. – 2011. – V.84. – article № 214409.
20. K. Asai, P. Gehring, H. Chou, G. Shirane. Temperature-induced magnetism in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1989. – V.40. – P. 10982 – 10985.
21. M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura. NMR study of spin state of RCoO_3 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, and Eu}$)// *Physica B*. – 1999. – V. 259-261. – P. 902 – 903.
22. M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. Spin state and metal–insulator transition in LaCoO_3 and RCoO_3 ($\text{R}=\text{Nd, Sm and Eu}$)// *Physica B*. – 2000. – V.281-282. – P. 510 – 511.
23. Y. Im, K. H. Ryu, K. H. Kim, C. Hyun Yo. Structural, magnetic, and electrical properties of nonstoichiometric perovskite $\text{Ho}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-y}$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1997. – V.58. – P. 2079 – 2083.
24. M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, K. Motoya. Spin State and Hyperfine Interaction in LaCoO_3 : NMR and Magnetic Susceptibility Studies// *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1995. – V .64. – P. 3967 – 3977.
- 25 S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides// *Physical Review B*. – 1996. – V.54. – P. 11022 – 11025.
26. T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, A. R. Moodenbaugh. Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic YBaCo_2O_5 // *Physical Review Letters*. – 2000. – V.84. – P. 2969 – 2972.
27. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi. Evolution of electronic states in RCoO_3 ($\text{R} = \text{rare earth}$): Heat capacity measurements// *Physical Review B*. – 2008. – V.77. – article № 094402.

28. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, T. Lorenz. Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ // *Physical Review B*. – 2005. – V.71. – article № 014443.
29. G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite// *Journal of Solid State Chemistry* – 1974. – V.9. – P. 202 -209.
30. S. Stølen, F. Grønvold, H. Brinks, T. Atake, H. Mori. Energetic of the spin transition in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1997. – V.55. – P. 4103 – 14106.
31. В.А. Боков. Физика магнетиков// ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. – СПб. – Невский диалект. – 2002. – С. 272. (с. 21).
32. 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. Spin State Transition in LaCoO_3 Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism// *Physical Review Letters*. – 2006. – V.97. – article № 176405.
33. Z. Ropka, R. J. Radwanski. The Jahn–Teller-effect formation of the non-magnetic state of the Co^{3+} ion in LaCoO_3 // *Physica B*. – 2002. – V. 312-313. – P. 777 – 779.
34. J. B. Goodenough. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.– 1958. – V.6. – P. 287 – 297.
35. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1977. – V.55. – P. 4257 – 4266.
36. M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, S. Uchida. Electronic structure and spin-state transition of LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1993. – V.47. – P. 16124 – 16130.
37. Kichizo Asai¹, Atsuro Yoneda¹, Osamu Yokokura¹, J. M. Tranquada², G. Shirane², and Key Kohn³. Two Spin-State Transitions in LaCoO_3 // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1998. – V.67. – P. 290 – 296.

38. R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, C. Leighton. Direct Measurement of the Low-Temperature Spin-State Transition in LaCoO_3 // *Physical Review Letters*. – 2007. – V.99. – article № 047203.
39. G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, T. T. M. Palstra. Evidence for orbital ordering in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2003. – V.67. – article № 224423.
40. D. Phelan, J. Yu, D. Louca. Jahn-Teller spin polarons in perovskite cobaltites// *Physical Review B*. – 2008. – V.78. – article № 094108.
41. N. Sundaram, Y. Jiang, I. E. Anderson, D. P. Belanger, C. H. Booth, F. Bridges, J. F. Mitchell, Th. Proffen, H. Zheng. Local Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Determined from EXAFS and Neutron Pair Distribution Function Studies// *Physical Review Letters*. – 2009. – V.102. – article № 026401.
42. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. Evidence for the excited triplet of Co^{3+} in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2002. – V.66. – article № 094404.
43. M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, J. Voigt, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, K. Conder, Th. Neisius, O. Tjernberg, S. N. Barilo. Low-temperature spin-state transition in LaCoO_3 investigated using resonant x-ray absorption at the Co *K* edge// *Physical Review B*. – 2006. – V.73. – article № 054424.
44. Hideki Taguchi. Electrical properties and spin state of the Co^{3+} ion in $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{CoO}_3$ // *Physica B*. – 2002. – V.311. – P.298–304.
45. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1996. – V.53. – P. 2926 – 2929.
46. P. M. Raccah, J. B. Goodenough. First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO_3 // *Physical Review*. – 1967. – V.155. – P. 932 – 943.
47. G. Thornton, I. W. Owen, G. P. Diakun. The two-band model of the LaCoO_3 semiconductor-metal transition: a spectroscopic evaluation// *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V.3. – P. 417.

48. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 1996. – V.54. – P. 5309 – 5316.
49. S. G. Ovchinnikov. Comparison of band structures of the compounds La_2CuO_4 , and Nd_2CuO_4 // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1992. – V.102. – P.127-131.
50. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, V. I. Anisimov. Hybrid LDA and generalized tight-binding method for electronic structure calculations of strongly correlated electron systems// *Physical Review*. – 2005. – B.72. – article № 165104.
51. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина. Электронная структура, магнитные свойства и механизм перехода диэлектрик – металл в LaCoO_3 с учетом сильных электронных корреляций// *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2011. – Т.139. – С.162 – 174.
52. 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.1-10.
53. Z. Ropka, R. J. Radwanski. 5D term origin of the excited triplet in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2003. – V.67. – article № 172401.
54. 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.
55. H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures// *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V.2. – P. 65-71.
56. L. A. Solovyov. Full-profile refinement by derivative difference minimization// *Journal of Applied Crystallography*. – 2004. – V.37. – P. 743-749.

57. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, E. Mitberg. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates// *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V.40. – P.257–263.
58. Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.88.235105> for Crystallographic information file for GdCoO_3 .
59. N.B. Ivanova, J. Bartolome, A. Figueroa, J. Blasco, A. Arauzo, M.S. Platonov, V.V. Rudenko, N.V. Kazak. Influence of Ca Substitution on Magnetic and Electric Properties of $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ Cobaltite// *Solid State Phenomena*. – 2011. – V.168-169. – P.501.
60. С.В. Вонсовский. Магнетизм// Наука. М. – 1971. – С.1032.
61. Д. Сمارт. Эффективное поле в теории магнетизма// Мир. М. – 1968. – С.271.
62. J.D. Cashion, A.H. Cooke, T.L. Thorp, M.R. Wells. Magnetic Properties of Gadolinium Ortho-Aluminate// *Proceeding of Royal Society London A*. – 1970. – V.318. – P.473-495.
63. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела// Наука. – Москва. – 1978. – С. 792.
64. T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt, P. Woodward. Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in LaCoO_3 // *Physical Review B*. – 2003. – V.67. – article № 140401(1–4)
65. F.G. Birch. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals// *Physical Review*. – 1947. – V.71. – P. 809 – 824.
66. F.G. Birch. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in high-temperature domain// *Journal of Geophysical Research*. – 198. – V.91. – P. 4949 -4954.
67. И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк. Современные достижения в исследовании фазовых превращений в оксидах 3d-металлов при высоких и сверхвысоких давлениях// *Успехи физических наук*. – 2009. – Т. 179. – С. 1047 – 1078.

68. B. Scherrer, A. S. Harvey, S. Tanasescu, F. Teodorescu, A. Botea, K. Conder, A. N. Grundy, J. Martynczuk, L. J. Gauckler. Correlation between electrical properties and thermodynamic stability of $A\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskites ($A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$)// *Physical Review B*. – 2011. – V.84. – article № 085113.
69. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений, 2-е изд// *Химия*. – Москва. – 1976.
70. W. A. Baker Jr., H. M. Bobonich. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II)// *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V.3. (8). – P. 1184–1188.
71. D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, Spin crossover in chromium(II) complexes and the crystal and molecular structure of the high spin form of bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]diodochromium(II)// *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*. – 1989. – P. 1322 -1323.
72. L. F. Lindoy, S. E. Livingstone. Complexes of iron(II),cobalt(II) and nickel(II) with α -diimines and related bidentate ligands// *Coordination Chemistry Reviews*. – 1967. – V.2. – P.173 – 193.
73. Y. Tanabe, S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions I// *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1954. – V.9. – P. 753 – 766.
74. Y. Tanabe, S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions II// *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1954. – V.9. – P. 766 – 779.
75. Y. Tanabe, S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions III// *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1956. – V.11. – P. 864 – 877.
76. S. G. Ovchinnikov. The mechanism of the electronic transition in ferrobates under high pressure// *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V.17. – P.743–751.