

УДК 538.913

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ $\text{LaCoO}_3$ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2011 г. А. В. Рыбина<sup>1</sup>, В. В. Ефимов<sup>2</sup>, П. А. Алексеев<sup>1,3</sup>, И. О. Троянчук<sup>4</sup>, А. С. Иванов<sup>5</sup>,  
В. В. Сиколенко<sup>6</sup>, Е. С. Клементьев<sup>1,3,7</sup>

<sup>1</sup>Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>3</sup>НИЯУ Московский инженерно-физический институт, Москва, Россия

<sup>4</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>5</sup>Institut Laue–Langevin, Grenoble, France

<sup>6</sup>GFZ German Research Centre for Geoscience, Potsdam, Germany

<sup>7</sup>Институт ядерных исследований РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

Методом неупругого когерентного рассеяния нейтронов исследована динамика решетки кобальтита лантана в диапазоне температур от 10 до 536 К, в котором наблюдаются два фазовых перехода: изменение спинового состояния Со и переход металл–диэлектрик. Измерения проведены на высокосветосильном трехосном спектрометре IN8 (ILL, Гренобль) на монокристалле  $\text{LaCoO}_3$ . Обнаружены температурные изменения дисперсионных кривых фононов, связанные с перестройкой электронных и спиновых подсистем.

### ВВЕДЕНИЕ

Кобальтит лантана уже несколько лет находится в фокусе внимания специалистов в области физики твердого тела и физического материалоустройства. Это соединение обладает аномальными магнитными, электронными и транспортными свойствами. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, в физике  $\text{LaCoO}_3$  остается много открытых вопросов, включая природу основного состояния системы и совокупности фазовых переходов в ней, происходящих по мере повышения температуры. Сложность физики кобальтита лантана и природы его аномальных физических свойств обусловлена сочетанием взаимодействий, связанных со спиновыми, орбитальными и зарядовыми степенями свободы, спецификой ионов кобальта, для которых возможны несколько типов спинового состояния в подобных системах [1]. Естественным следствием этого является изменение валентности (зарядового состояния) ионов кобальта в ряде систем на основе  $\text{LaCoO}_3$ .

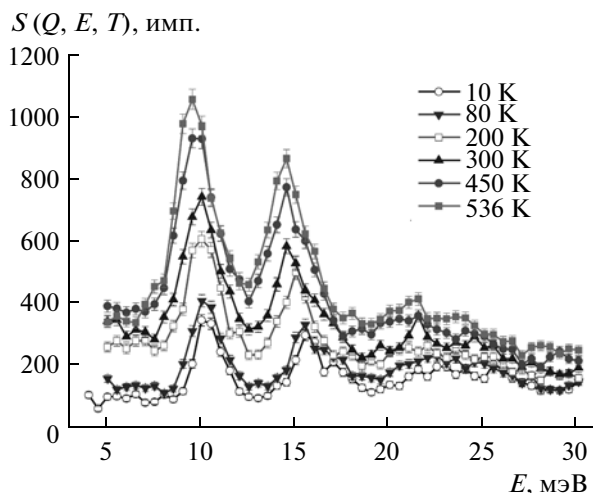
Значительный интерес к кобальтиту лантана и системам на его основе (в частности, к соединениям, допированным стронцием) обусловлен перспективами практических приложений.  $\text{LaCoO}_3$  и его производные являются материалами для спинтроники [2] и интенсивно исследуются в последние годы. Кобальтит лантана считается хорошим термоэлектриком [3] благодаря высокому значению коэффициента Зеебека и используется для термоэлектрических приложений. Известно так-

же, что сложные оксиды кобальта являются системами с высокой подвижностью кислорода, т.е. могут применяться в качестве мембран для выделения этого элемента из газовой смеси.

Кристаллическая решетка и ее элементарные возбуждения играют значительную роль в физике кобальтитов, информация о свойствах решетки важна как для спинтроники, так и для оценки перспектив термоэлектрических приложений материалов этого класса.

В решеточных свойствах  $\text{LaCoO}_3$  были найдены аномалии, в частности коэффициент теплового расширения кобальтита лантана демонстрирует необычную температурную зависимость [4]. Что касается динамики решетки, то до настоящего времени было получено очень мало экспериментальной информации как о плотности фононных состояний, так и о законах дисперсии фононов. Дисперсия фононов в  $\text{LaCoO}_3$  была исследована в [5] методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) в области температур от 10 до 200 К при энергии нейтронов ~25 мэВ. Метод НРН является наиболее информативным для исследования законов дисперсии фононов в твердых телах. В [5] представлены данные только об ограниченном числе фононных мод в относительно узком температурном интервале. В частности, не была изучена возможная перестройка законов дисперсии фононов при переходе металл–диэлектрик в  $\text{LaCoO}_3$  при высоких температурах.

Основной задачей данной работы является получение детальной информации о дисперсии фоно-



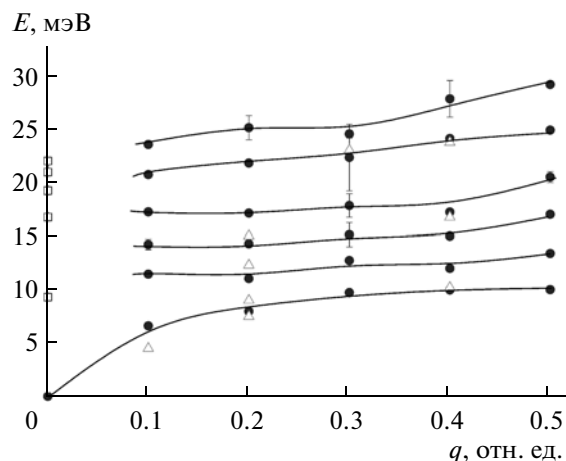
**Рис. 1.** Спектры неупругого рассеяния нейтронов в направлении  $[111]$ : поперечные возбуждения в узле обратной решетки  $(1.3, 1.3, 0.7)$  в  $\text{LaCoO}_3$ , измеренные на трехосном спектрометре IN8 (ILL) при температурах от 10 до 536 К.

нов в  $\text{LaCoO}_3$ , в том числе изучение температурной зависимости их параметров в области фазовых переходов. Предполагалось установить взаимосвязь между изменением спинового состояния ионов кобальта при  $T \sim 90$  К и температуре перехода металл–диэлектрик  $\sim 500$  К и динамикой кристаллической решетки кобальтата лантана. Такое исследование необходимо для того, чтобы лучше понимать роль фононной подсистемы в формировании физических свойств  $\text{LaCoO}_3$  и соединений на его основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения дисперсии фононов был использован монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  массой 8 г. Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов были проведены на высокопоточном трехосном спектрометре IN8 на высокопоточном реакторе в Институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция). Использовался метод измерений с постоянным переданным импульсом ( $Q = \text{const}$ ) при фиксированных значениях конечной энергии нейтронов  $E_f = 14.7$  и  $30.5$  мэВ (конечные импульсы нейтронов  $k_f = 2.67$  и  $3.84 \text{ \AA}^{-1}$ ). Диапазон значений переданных нейтронами энергии составлял от 0 до 32 мэВ, переданный импульс  $Q$  находился в пределах от 3 до  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . Монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  был ориентирован в плоскости рассеяния  $[110]/[001]$ , включающей все три кристаллографических направления высокой симметрии.

Кобальтит лантана имеет низкосимметричную структуру (пр. гр.  $R\bar{3}c$ , при низкой температуре происходит переход в структуру с пр. гр.  $I2/a$ ). Для измерения и анализа данных можно пользоваться псевдокубической ячейкой с параметром решетки  $a = 3.83 \text{ \AA}$  (угол  $\alpha = 90.6^\circ$ ).



**Рис. 2.** Дисперсионные кривые для  $\text{LaCoO}_3$  при  $T = 10$  К: кружки – эксперимент на спектрометре IN8; треугольники – результаты нейтронного эксперимента [5]; квадраты – экспериментальные данные рамановской спектроскопии [6].

Спектры НРН были измерены вдоль основных кристаллографических направлений от узлов обратной решетки 220, 002 и 111. Применялось сканирование при  $Q = \text{const}$  для точек из семейств  $\{\xi, \xi, \xi\}$ ,  $\{\xi, \xi, 2\}$  и  $\{-\xi, 2, 2\}$ .

Эксперимент был проведен в широком интервале температур от 10 до 540 К, в котором наблюдаются два фазовых перехода: изменение спинового состояния Co (переход из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние при  $T \sim 100$  К и переход металл–диэлектрик при  $T \sim 500$  К). Детальные измерения осуществлялись при следующих температурах образца:  $T = 10, 80, 200, 300, 450$  и  $536$  К.

На рис. 1 показаны типичные спектры НРН монокристалла  $\text{LaCoO}_3$ , измеренные на трехосном спектрометре IN8. Время измерения на точку, как правило, составляло  $\sim 6$  мин.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После сканирования в обратном пространстве в результате подгонки спектров гауссовыми спектральными функциями удалось получить экспериментальные кривые дисперсии для главных кристаллографических направлений в  $\text{LaCoO}_3$ . На всех кривых фононный вклад в спектр НРН доминирует над магнитным, поскольку диапазон переданных импульсов соответствует области с пренебрежимо малыми значениями магнитного формфактора (при  $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ ).

На рис. 2 показаны сводные (для нескольких кристаллографических направлений) данные о дисперсии фононов в кобальтите лантана по результатам настоящей работы, также показаны экспериментальные данные из [5] (измерения НРН) и [6]

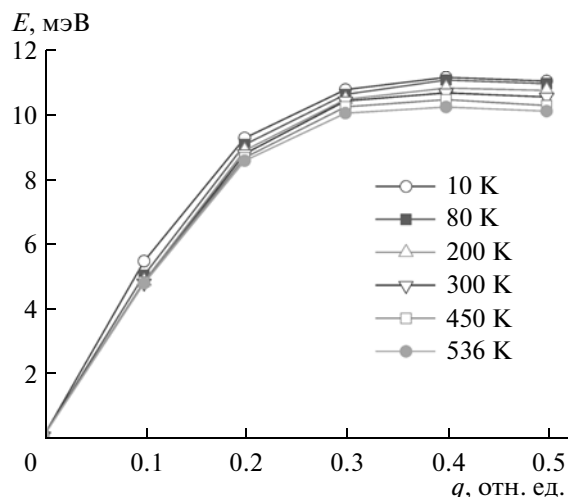


Рис. 3. Температурная зависимость дисперсии фононов в кобальтите лантана для поперечной акустической моды в направлении [110].

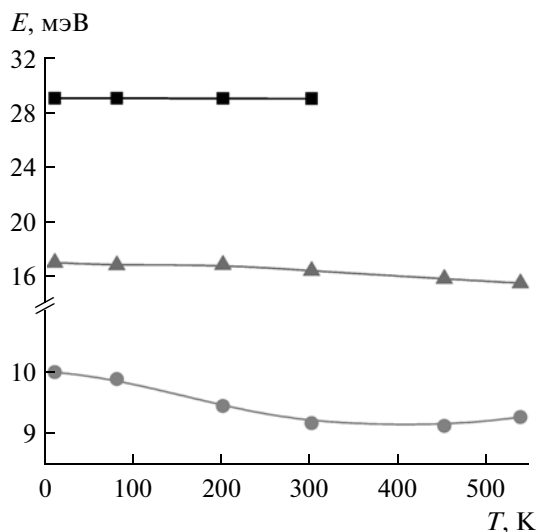


Рис. 5. Температурная зависимость энергии поперечных акустической и оптических фононных ветвей в кобальтите лантана в направлении [001], измеренная в точке  $Q = (2, 2, -0.5)$ .

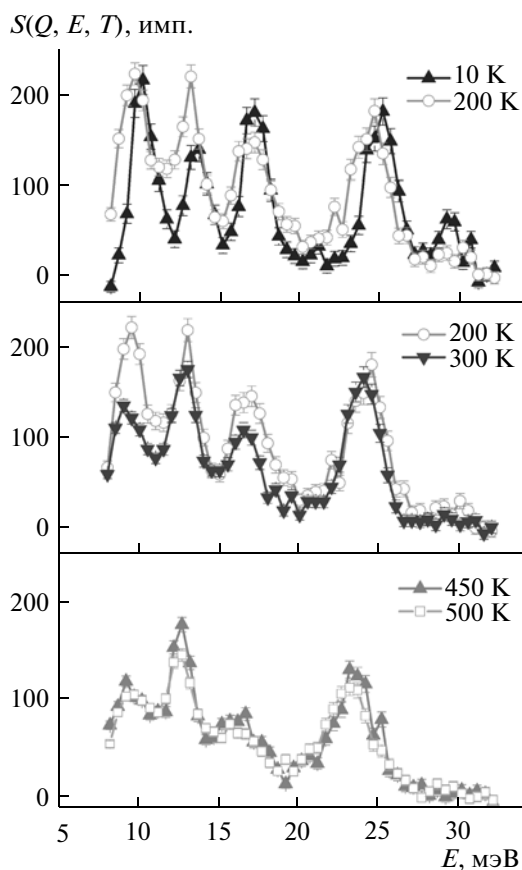


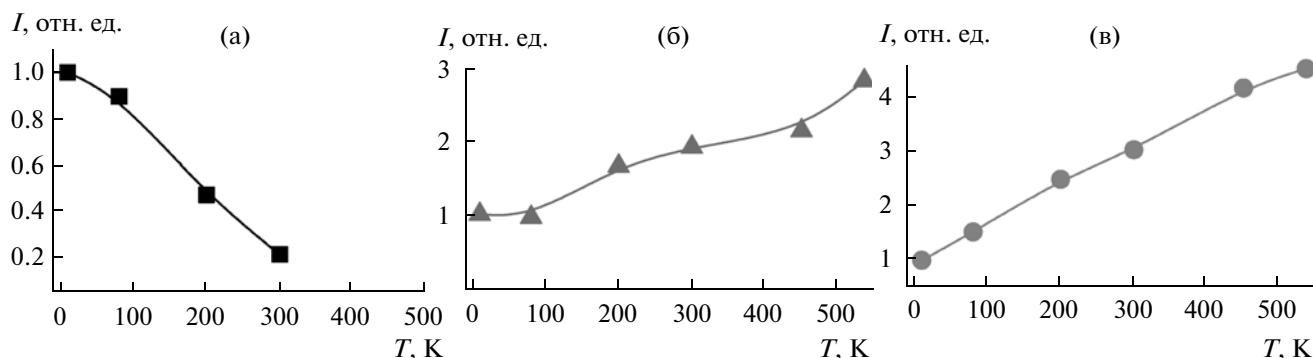
Рис. 4. Спектры неупругого рассеяния нейтронов для поперечных оптических фононных мод в направлении [001] в  $\text{LaCoO}_3$  вблизи границы зоны Бриллюэна при  $Q = (2, 2, -0.5)$ . Пик с наименьшей энергией ( $\sim 10$  мэВ) соответствует акустической фононной моде, остальные – оптическим фононным модам.

(рамановская спектроскопия). Из рис. 2 видно, что результаты данной работы в целом согласуются с результатами нейтронного эксперимента [5], если измерения поведутся в тех же точках обратного пространства. Вместе с тем необходимо отметить, что в настоящей работе удалось существенно увеличить объем экспериментальных данных. В особенности это касается оптических фононных мод.

Удалось детальнее, чем в предыдущих работах, исследовать температурную зависимость дисперсии фононов в кобальтите лантана, впервые дойти до области фазового перехода металл–диэлектрик при изучении дисперсионных кривых. Рис. 3 иллюстрирует значительное уменьшение ( $\sim 10\%$  на границе зоны Бриллюэна) частоты поперечной акустической фононной моды в направлении [110] при увеличении температуры.

Подобный эффект наблюдается не только для частот, но и для интенсивностей ряда фононных ветвей, в частности в направлении [001] (рис. 4) для поперечной оптической фононной моды. На рис. 4 спектры приведены с поправкой на температурный фактор Бозе, который был использован для исключения влияния температурной зависимости за счет статистики Бозе–Эйнштейна. Очевидно значительное смягчение фононов и изменение их интенсивности, т.е. динамического структурного фактора, при повышении температуры и, в частности, при изменении спинового состояния ионов кобальта (рис. 4).

Температурная зависимость частоты и интенсивности фононных мод поперечных акустических и оптических фононов в направлении [001] иллюстрирует рис. 5. Наблюдается довольно сильная температурная зависимость энергии и интен-



**Рис. 6.** Температурная зависимость интенсивности поперечных акустической (а) и оптических (б, в) фоновых ветвей в  $\text{LaCoO}_3$  для  $Q = (2, 2, -0.5)$ .

сивности различных фоновых мод. Оценки показывают, что масштаб температурных изменений частот фононов вблизи границы зоны Бриллюэна почти на порядок превышает решеточный вклад, связанный с температурным расширением. Это позволяет предположить значительную электронную составляющую в коэффициенте Грюнаизена и, соответственно, значительное электрон-фононное взаимодействие.

Совокупность переходов HS–LS и металл–диэлектрик приводит к значительной перестройке фоновой подсистемы в  $\text{LaCoO}_3$ . Изменяется (смягчается при повышении температуры) не только энергия фононов (рис. 5), но и их интенсивность (обнаружено как ее уменьшение, так и рост для различных ветвей – рис. 6), что может быть связано с существенным межмодовым взаимодействием (гибридизацией) между фоновыми ветвями одной симметрии, близкими по энергии.

Эффекты подобного рода, обусловленные электрон-фононным взаимодействием в кристаллах с большим числом атомов в элементарной ячейке, наблюдались в ВТСП-системах [7]. Дальнейший анализ этих эффектов в кобальтатах требует более детальных измерений и модельных расчетов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для кристалла  $\text{LaCoO}_3$  получена дисперсия энергии и зависимость интенсивности от волнового вектора фононов вдоль трех основных кристаллографических направлений в интервале

энергии от 0 до 30 мэВ при температурах  $T = 10, 80, 200, 300, 450$  и 536 К. В этом диапазоне температур наблюдается изменение спинового состояния ионов кобальта и фазовый переход металл–диэлектрик. Показано, что параметры фононов (энергия, интенсивность) немонотонно зависят от температуры. Наиболее существенные изменения фоновой системы  $\text{LaCoO}_3$  происходят в области переходов LS–HS и металл–диэлектрик. Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что в этом соединении имеет место заметное взаимодействие между фоновой, спиновой (магнитной) и зарядовой подсистемами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-90027-Бел\_a и № 10-02-01234).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nekrasov I.A., Streltsov S.V., Korotin M.A., Anisimov V.I. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 235113.
2. Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405.
3. Tokura Y., Okimoto Y., Yamaguchi S. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R1699.
4. Berggold K., Kriener M., Becker P. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 134402.
5. Kobayashi Y., Thant Sin Naing, Suzuki M. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 174405.
6. Ishikawa A., Nohara J., Sugai S. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 136401.
7. Reznik D., Pintschovius L., Tranquada J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 094507.

## Inelastic Neutron Scattering Study of Lattice Dynamics in $\text{LaCoO}_3$

A. V. Rybina, V. V. Efimov, P. A. Alekseev, I. O. Troyanchuk, A. S. Ivanov,  
V. V. Sikolenko, E. S. Clementyev

The lattice dynamics of lanthanum cobaltite has been investigated by the coherent inelastic neutron scattering technique in the temperature range 10–540 K covering two phase transitions: the spin state and metal–insulator phase transitions. The measurements were performed using  $\text{LaCoO}_3$  single crystal and the high intensity triple-axis neutron spectrometer IN8 (ILL, Grenoble). Several anomalies caused by the transitions in the electron and spin subsystems have been observed in the temperature dependencies of the phonon dispersion curves.