

# Влияние температуры и давления на спиновое состояние ионов кобальта в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$

А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая, Г.Е. Гречнев, В.А. Пащенко

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркина НАН України  
пр. Науки, 47, г. Харків, 61103, Україна  
E-mail: panfilov@ilt.kharkov.ua*

Л.О. Василечко, В.М. Греб

*Національний університет «Львівська політехніка», г. Львів, 79013, Україна*

A.V. Kovalevsky

*Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO-Aveiro Institute of Materials  
University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

Статья поступила в редакцию 29 октября 2019 г., опубликована онлайн 24 апреля 2020 г.

Для перовскитоподобных соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$  и  $0,3$ ) проведены исследования кристаллической структуры, температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в интервале температур 5–400 К, а также влияния на  $\chi$  гидростатического давления при фиксированных температурах  $T = 78, 150$  и  $300$  К. Полученные экспериментальные данные проанализированы в рамках двухуровневой модели с энергетической щелью  $\Delta$  между основным и возбужденным состояниями системы, соответствующими значениям спина  $S = 0$  и  $1$  для ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В этой модели магнетизм ионов  $\text{Co}^{3+}$ , обуславливающий, в частности, особенности зависимости  $\chi(T)$ , определяется индуцированным температурой изменением заселенности возбужденного состояния. Наблюдаемая аномально большая величина эффекта давления связана с высокой чувствительностью  $\Delta$  к изменениям объема решетки под действием как гидростатического, так и химического давления при замещении в рассмотренной системе La на Pr с меньшим, чем у La, размером иона. Сопутствующие эксперименту теоретические расчеты электронной структуры для граничных соединений  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  подтверждают существенный рост энергии возбуждения  $\Delta$  с уменьшением объема решетки, а также свидетельствуют в пользу сценария спинового кроссовера между состояниями ионов кобальта с низким и промежуточными значениями спина.

Ключевые слова: кобальтиты  $\text{RCoO}_3$ , спиновый кроссовер, магнитные измерения, эффекты высокого давления, расчеты электронной структуры.

## 1. Введение

В кобальтитах  $\text{RCoO}_3$ , которые имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру, ионы  $\text{Co}^{3+}$  могут существовать в трех различных спиновых состояниях, соответствующих низкому (LS,  $S = 0$ ), промежуточному (IS,  $S = 1$ ) и высокому (HS,  $S = 2$ ) значениям спина. Разница в энергии между этими состояниями, определяемая конкуренцией между расщеплением энергии ионных уровней кобальта кристаллическим полем на  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояния и внутриатомным обменным взаи-

модействием Хунда, является достаточно малой. В результате, относительное положение по энергии этих спиновых состояний оказывается очень чувствительным к воздействию внешних факторов, например, температуры, давления и магнитного поля. Это порождает различные спиновые кроссоверы и определяет наблюдаемое разнообразие физических свойств систем  $\text{RCoO}_3$  (см., например, работы [1–3] и ссылки в них).

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических исследований кобальтитов  $\text{RCoO}_3$ ,

характер спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  и механизмы его проявления в физических свойствах является предметом острых дискуссий, касающихся сценария перехода между спиновыми состояниями кобальта при повышении температуры:  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ ,  $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$  или  $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$ . В ряде экспериментальных и теоретических работ (см., например, [4–10]) их авторы предложили сценарий  $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -типа для объяснения физических свойств кобальтитов  $\text{RCoO}_3$ . С другой стороны, результаты многих работ свидетельствуют в пользу сценария  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ -типа (см., например, [11–15]). Таким образом, природа и иерархия различных спиновых состояний кобальта в  $\text{RCoO}_3$  и их эволюция при внешних воздействиях остаются предметом дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Переходы между спиновыми состояниями  $\text{Co}^{3+}$  с ростом температуры наиболее ярко проявляются в магнитных свойствах соединения  $\text{LaCoO}_3$ , где ион La не имеет магнитного момента, и вклад ионов кобальта в полную восприимчивость оказывается преобладающим. При  $T = 0$  К ион кобальта в  $\text{LaCoO}_3$  находится в основном состоянии  $\text{LS}$  ( $S = 0$ ) и соединение является немагнитным полупроводником. С повышением температуры начинают заселяться состояния с более высоким спином,  $\text{IS}$  ( $S = 1$ ) и/или  $\text{HS}$  ( $S = 2$ ). Это приводит к быстрому росту магнитной восприимчивости, четко выраженному максимуму при  $T \sim 100$  К и последующему ее падению приблизительно по закону Кюри–Вейса. Результаты детального анализа особенностей температурной зависимости восприимчивости соединения  $\text{LaCoO}_3$  [11, 12] убедительно свидетельствуют в пользу развития спинового кроссовера по сценарию  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$  типа, который реализуется, по крайней мере, в области низких и умеренных температур.

Одним из эффективных методов дальнейшего исследования феномена спинового кроссовера является изучение влияния на магнитные свойства кобальтитов изменений объема кристаллической решетки. Такие исследования для  $\text{LaCoO}_3$  [16–18] и ряда соединений  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$ ) [18] обнаружили аномальное подавление вклада ионов кобальта в полную восприимчивость под действием физического и химического давления, а также смещение положения характерного максимума на зависимости  $\chi(T)$  в область более высоких температур. Это указывает на высокую чувствительность параметров, определяющих спиновое состояние ионов кобальта, к изменению межатомного расстояния под действием внешних факторов, в том числе, при тепловом расширении.

Ниже приведены результаты исследования магнитных и структурных свойств кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . Главная цель работы заключалась в изучении зависимости спинового состояния ионов кобальта в этих соединениях от температуры, а также от изменения объема решетки под действием как гидростатического давления, так и при

замещении лантана празеодимом, который имеет меньший, чем у лантана, ионный радиус. Для этого были проведены измерения магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) в интервале температур 5–400 К, а также при приложении гидростатического давления до 2 кбар при фиксированных температурах  $T = 78$ , 150 и 300 К. Зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации празеодима, используемая для оценки эффектов химического давления, определялась из структурных исследований соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  при комнатной температуре. Полученные из анализа экспериментальных данных значения энергии возбуждения  $\Delta$  и ее производной по давлению  $d\Delta/dP$  были дополнены соответствующими теоретическими оценками для  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$ , рассчитанными в приближении теории DFT+U, а также методом фиксированного спинового момента [19].

## 2. Детали эксперимента и результаты

Порошки соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$  и  $0,3$ ) были изготовлены методом твердотельной реакции с использованием высокочистых оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 99,9%),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Sigma Aldrich, 99,9%) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich, 99,5%). Перед взвешиванием оксид лантана прокаливался при температуре 973 К в течение 2 ч на воздухе для удаления влаги. Оксид празеодима отжигался при 1273 К в течение 2 ч с последующим медленным (3 °С/мин) охлаждением для достижения равновесного состава  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , который контролировался методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD). Затем предварительно подготовленные порошки компонент смешивались в стехиометрической пропорции и прокаливались последовательно при 1173, 1273 и 1323 К в течение 10 ч при каждой температуре с промежуточным повторным измельчением. Далее из полученных порошков кобальтитов прессовались образцы в форме диска, которые спекались при 1373 К в течение 24 ч.

Фазовые и структурные характеристики образцов были детально исследованы с использованием дифрактометра Rigaku D/Max-B и модернизированного порошкового дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54185$  Å). Структурные параметры образцов были получены из анализа дифракционных данных, снятых в диапазоне углов  $2\Theta$  от 20 до 125°, с помощью полнопрофильного метода Ритвельда, применяя программный пакет WinCSD [20]. Исследования XRD спектров приготовленных соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  обнаружили полностью ромбоэдрическую структуру перовскита  $R\text{-}3c$  для образцов с  $x = 0, 0,1$  и  $0,2$  (рис. 1).

Основные особенности XRD спектра для состава  $x = 0,3$  близки аналогичным данным для вышеуказанных образцов. Тем не менее тщательное его обследование выявило дополнительные особенности, которые невоз-

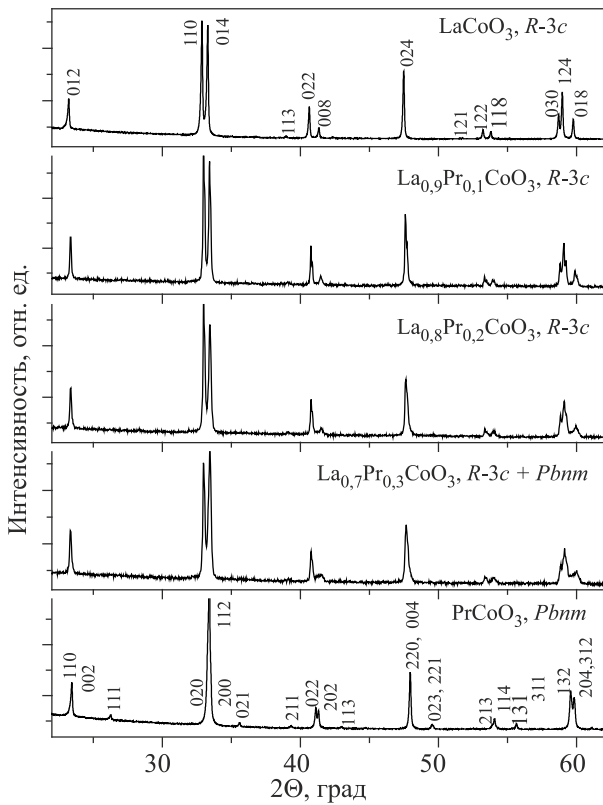


Рис. 1. XRD спектры для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для сравнения приведены аналогичные данные для граничных соединений  $\text{LaCoO}_3$  с ромбоэдрической и  $\text{PrCoO}_3$  с орторомбическими кристаллическими структурами, для которых указаны индексы Миллера.

можно описать в рамках единой структурной модели  $R\text{-}3c$ . Это предполагает сосуществование в образце данного состава ромбоэдрической и орторомбической структур. Анализ с применением полнопрофильного метода Ритвельда показал, что доля ромбоэдрической фазы в соединении  $\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{CoO}_3$  составляет около 70%.

Для приготовленных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  температурная зависимость их магнитной восприимчивости была измерена в интервале температур 5–400 К в магнитном поле  $H = 1$  Тл, используя СКВИД-магнитометр (Quantum Design). Аналогичные измерения были также проведены для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ , которые были изготовлены методом твердотельного синтеза при 1373 К с последующим дуговым плавлением в атмосфере аргона [21]. Сравнение данных для обеих систем позволяет оценить вклад ионов празеодима в магнетизм соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ , который необходимо учитывать при выделении интересующего нас вклада в восприимчивость ионов кобальта. Полученные экспериментальные данные для  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$  приведены, соответственно, на рис. 2 и 3.

Предполагается, что заметный подъем магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  при низких температурах обусловлен вкладом магнитных примесей  $\chi_{\text{imp}} \approx C_{\text{imp}}/T$ . Индивидуальные значения примесной

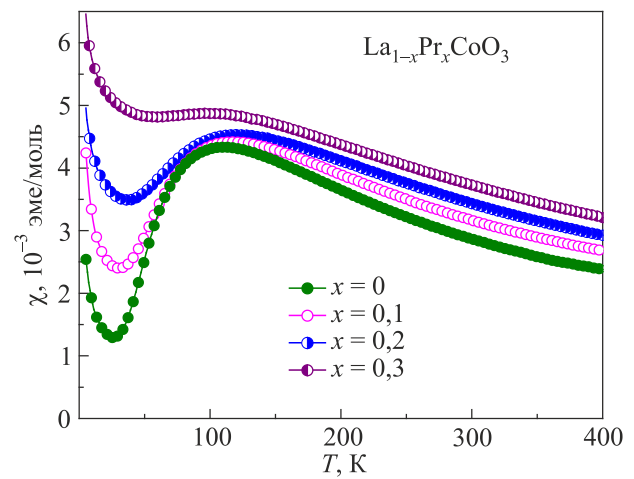


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ .

константы Кюри  $C_{\text{imp}}$ , полученные из анализа низкотемпературных данных восприимчивости как функции обратной температуры  $1/T$ , оказываются близкими друг к другу и составляют, соответственно, 8,4, 11,4, 8,6 и 8,5 (в единицах  $10^{-3}$  К·эме/моль) для  $x = 0, 0,1, 0,2$  и  $0,3$ .

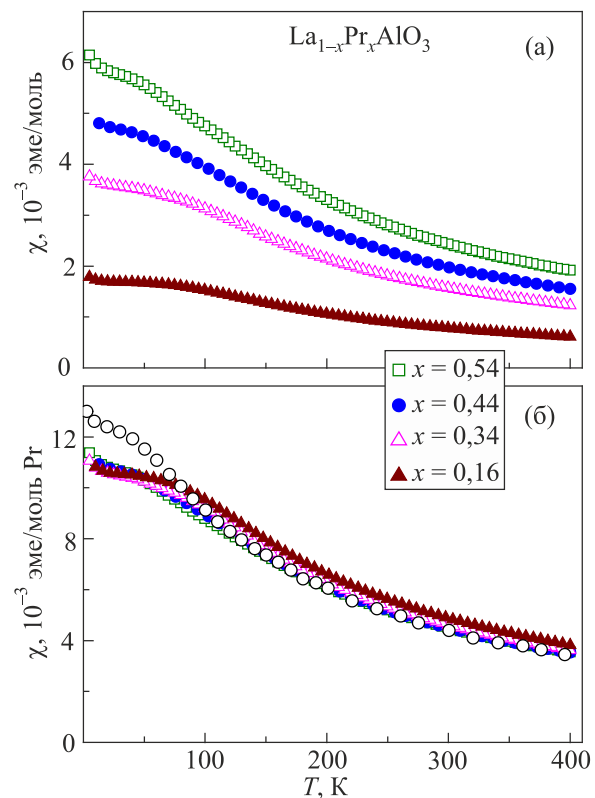


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$  (а) и ее значения, нормированные на моль Pr (б). (○) — данные для  $x = 1$  из работы [22] (некоторые отклонения от общей тенденции при  $T < 100$  К, вероятней всего, связаны с проявлением структурного фазового перехода в  $\text{PrAlO}_3$  [21]).

По сравнению с  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$  примесный вклад заметно меньше, и его можно опустить в дальнейшем обсуждении. Кроме того, как видно на рис. 3(б), нормированные на моль Pr значения восприимчивости для  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ , соответствующие различным концентрациям Pr, хорошо согласуются между собой, что указывает на приблизительную аддитивность вклада ионов празеодима в магнетизм этой системы. Это упрощает учет этого вклада при выделении из общей восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  вклада ионов кобальта, который представляет основной интерес данного исследования.

Измерения влияния давления на магнитную восприимчивость соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  проводились под давлением газообразного гелия,  $P$  до 2 кбар, с использованием магнитометра маятникового типа [23]. Для исключения влияния на восприимчивость изменений температуры при приложении или сбросе давления измерения проводили при фиксированных температурах 78, 150 и 300 К. Относительная погрешность измерений под давлением не превышала 0,1% для используемого магнитного поля  $H = 1,7$  Тл. Типичные экспериментальные зависимости  $\chi(P)$  для исследуемых соедине-

Таблица 1. Значения магнитной восприимчивости  $\chi$  при  $P = 0$  и ее производной по давлению  $d \ln \chi / dP$  для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  при  $T = 78, 150$  и  $300$  К.

$x$	$\chi, 10^{-3}$ эме/моль			$-d \ln \chi / dP, \text{Мбар}^{-1}$		
	78 К	150 К	300 К	78 К	150 К	300 К
0,0	4,05	4,17	2,91	$115 \pm 5$	$36 \pm 1$	$12,0 \pm 0,4$
0,1	4,06	4,27	3,15	$90 \pm 4$	$33 \pm 1$	$11,6 \pm 0,4$
0,2	4,19	4,43	3,43	$57 \pm 3$	$29 \pm 1$	$11,3 \pm 0,4$
0,3	4,84	4,68	3,73	$35 \pm 2$	$26 \pm 1$	$10,8 \pm 0,4$

ний  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  приведены на рис. 4. Они оказываются близкими к линейным в пределах экспериментальной погрешности и использованного интервала давления.

Как видно на рис. 4(а), при  $T = 78$  К наблюдается гигантское уменьшение восприимчивости с ростом давления, которое, в частности, для  $\text{LaCoO}_3$  составляет около 10% на кбар. При повышении температуры величина эффекта давления заметно падает, будучи на порядок меньше при комнатной температуре. Значения барической производной магнитной восприимчивости  $d \ln \chi / dP \equiv (\Delta \chi / \chi) / \Delta P$  при  $P \rightarrow 0$  для исследуемых соединений при разной температуре приведены в таблице 1 вместе со значениями  $\chi$  при  $P = 0$ .

### 3. Результаты расчетов электронной структуры соединений $\text{LaCoO}_3$ и $\text{PrCoO}_3$

Для понимания эволюции спинового состояния ионов кобальта в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  весьма полезными являются расчеты электронной структуры и магнитных свойств граничных соединений  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$ . Детали соответствующих расчетов для  $\text{LaCoO}_3$  приведены в работах [17,18]; ниже приведены результаты аналогичных расчетов для  $\text{PrCoO}_3$ . В отличие от ромбоэдрической структуры  $\text{LaCoO}_3$ , соединение  $\text{PrCoO}_3$  имеет орторомбическую кристаллическую структуру. Как было показано в работах [24–26], расчеты в приближении DFT-LSDA предсказывают металлический характер основного состояния этого соединения. На самом деле при низких температурах соединение  $\text{PrCoO}_3$  является парамагнитным изолятором, в котором ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии [27], а его парамагнетизм определяется вкладом Ван Флека ионов  $\text{Pr}^{3+}$  [27,28].

Для более адекватного описания электронной структуры соединения  $\text{PrCoO}_3$  в данной работе был использован подход DFT+U, который обеспечивает полупроводниковое основное состояние [24,25]. Расчеты электронной структуры были выполнены с использованием полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, реализация пакета Elk [29]) и приближения GGA (Generalized Gradient Approximation, [30]) для обменно-корреляционного функ-

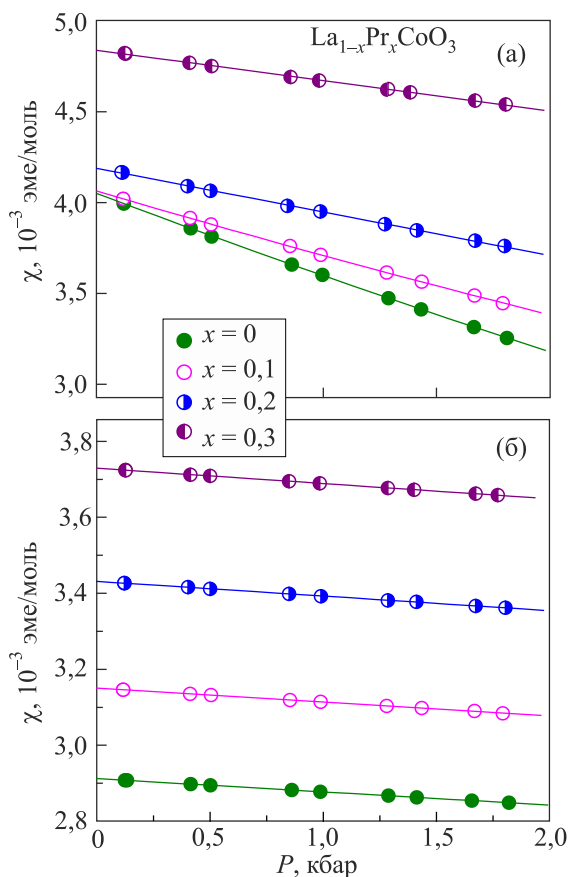


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Зависимости от давления магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  при  $T, \text{К}$ : 78 (а) и 300 (б) (величина погрешности в несколько раз меньше размера символов).

ционала. Результаты метода FP-LAPW сравнивались с соответствующими вычислениями, выполненными с использованием кода Quantum Espresso [31,32], непосредственно применяя в нем потенциалы проекционно-присоединенных волн (PAW) [33,34]. Значения одноузельных параметров кулоновского взаимодействия  $U$  и обменного взаимодействия  $J$  были выбраны согласно [24] равными, соответственно,  $U = 3,5$  эВ,  $J = 1,0$  эВ для  $3d$ -электронов кобальта, и  $U = 3,5$  эВ,  $J = 0,7$  эВ для  $4f$ -электронов празеодима.

Согласно нашим расчетам, основное состояние соединения  $\text{PrCoO}_3$  является парамагнитным диэлектриком с энергетической щелью примерно в 1 эВ, близкой к ее экспериментальным значениям (см. в [24,25]). При этом ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии (LS,  $S = 0$ ). Валентная зона соединения образуется  $t_{2g}$ -состояниями кобальта и  $2p$ -орбиталями кислорода, а зона проводимости определяется  $e_g$ -состояниями кобальта. Рассчитанная плотность электронных состояний (DOS) для  $\text{PrCoO}_3$  показана на рис. 5(a). Основные особенности полученных данных хорошо согласуются с результатами предыдущих расчетов электронной структуры  $\text{PrCoO}_3$  [24–26].

Рассчитана объемная зависимость полной энергии  $E(V)$  для орторомбического соединения  $\text{PrCoO}_3$  и получено значение равновесного объема  $V_{\text{th}} \cong 53,9 \text{ \AA}^3$  на

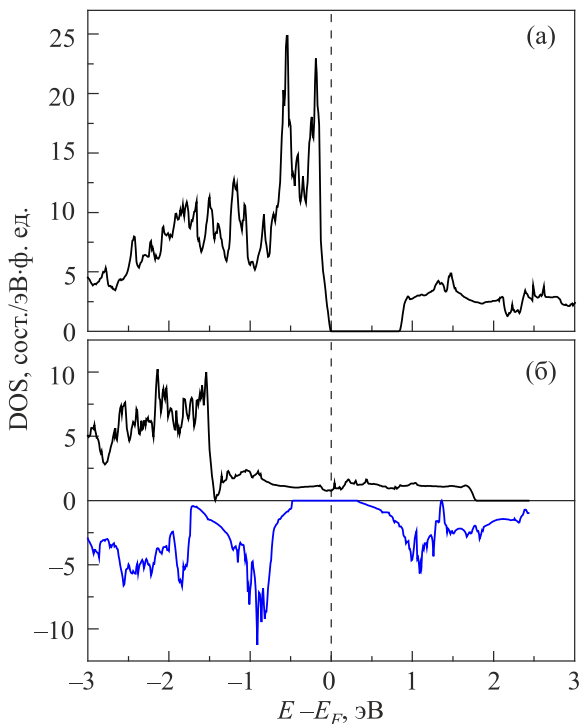


Рис. 5. Плотность электронных состояний (DOS) для соединения  $\text{PrCoO}_3$  с LS конфигурацией ионов кобальта (а); DOS для  $\text{PrCoO}_3$  с IS конфигурацией ионов кобальта для подзон с разным направлением спина (б). Уровень Ферми отмечен пунктирной вертикальной линией.

формульную единицу. Это теоретическое значение объема оказалось близким к экспериментальному значению при  $T = 12 \text{ K}$  ( $53,99 \text{ \AA}^3$  [35]).

Для углубления представлений о природе магнитных свойств  $\text{PrCoO}_3$  использован метод фиксированного спинового момента (FSM) [19], который, как было показано в работе [36], дает ценную информацию о возможном существовании и свойствах метастабильных магнитных фаз в твердых телах. Результаты FSM-расчетов полной энергии  $E$  соединения  $\text{PrCoO}_3$  как функции магнитного момента ионов кобальта  $M$  на формульную единицу показаны на рис. 6. Как видно, на зависимости  $E(M)$  имеется четкий минимум при  $M \cong 2 \mu_B$ , что, вероятно, соответствует промежуточному спиновому состоянию иона  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{PrCoO}_3$  (IS,  $S = 1$ ). Его энергия несколько выше ( $\cong 0,05$  эВ), чем энергия основного низкоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  (LS,  $S = 0$ ), тогда как высокоспиновое состояние (HS,  $S = 2$ ) по нашим оценкам имеет гораздо более высокую энергию ( $\sim 0,6$  эВ).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что переход от немагнитного к магнитному состоянию ионов кобальта в  $\text{PrCoO}_3$  может происходить между состояниями LS и IS с энергией возбуждения порядка 0,05 эВ. Отметим, что для состояния IS спиновые подзоны смещены относительно друг друга и частично перекрываются, как показано на рис. 5 (б). Поэтому рассчитанное ферромагнитное состояние IS является полуметаллическим, хотя соответствующая плотность состояний на уровне Ферми довольно мала.

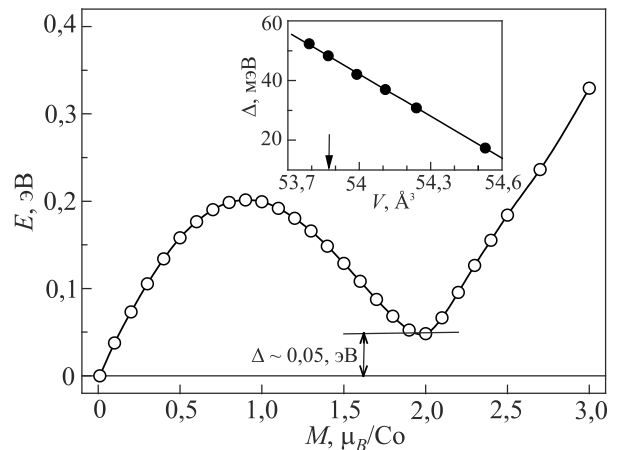


Рис. 6. Зависимость полной энергии от магнитного момента ионов  $\text{Co}^{3+}$ , рассчитанная для соединения  $\text{PrCoO}_3$  методом фиксированного спинового момента при теоретическом значении равновесного объема. Значения энергии приведены относительно энергии основного состояния LS ( $M = 0$ ). На вставке: объемная зависимость разности энергий IS и LS состояний ионов кобальта  $\Delta$ ; стрелкой отмечена величина теоретического равновесного объема.

Рассчитана объемная зависимость разности энергий между состояниями IS и LS в  $\text{PrCoO}_3$ ,  $\Delta = E_{IS} - E_{LS}$ , которая приведена на вставке рис. 6. Зависимость оказывается линейной и описывается производной  $d\Delta/d\ln V \simeq -2,5$  эВ. Это соответствует значительному увеличению  $\Delta$  при приложении давления и, с другой стороны, указывает на возможность спинового кроссовера при увеличении объема вследствие, например, теплового расширения.

#### 4. Обсуждение результатов

Считается общепринятым, что необычная температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  соединения  $\text{LaCoO}_3$  и родственных ему кобальтитов обусловлена индуцированным температурой постепенным переходом ионов  $\text{Co}^{3+}$  из немагнитного низкоспинового состояния LS ( $S = 0$ ) в состояние с более высоким значением спина IS ( $S = 1$ ) и/или HS ( $S = 2$ ).

Для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  зависимость  $\chi(T)$  можно представить в виде

$$\chi(T) = \chi_{\text{Co}}(T) + \chi_0 + C_{\text{imp}}/T + \chi_{\text{Pr}}(T). \quad (1)$$

Здесь  $\chi_{\text{Co}}(T)$  — индуцированный температурой спиновый вклад ионов  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\chi_0$  — независимая от температуры фоновая восприимчивость, которая определяется преимущественно парамагнетизмом Ван Флека ионов  $\text{Co}^{3+}$  [12,37],  $C_{\text{imp}}$  — константа Кюри парамагнитных примесей,  $\chi_{\text{Pr}}(T)$  — вклад ионов  $\text{Pr}^{3+}$ .

Для исследования температурной и концентрационной зависимости спинового состояния ионов кобальта в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  необходимо должным образом выделить из их общей восприимчивости вклад  $\chi_{\text{Co}}(T)$ . На этом пути некоторые проблемы возникают уже для базового соединения  $\text{LaCoO}_3$ . Судя по литературным данным, реальные кристаллы  $\text{LaCoO}_3$  содержат определенное количество магнитоупорядоченных кластеров, образованных дефектами кристаллов [38], наноструктурами [39–41] или паразитной фазой  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [42], которые существенно искажают истинную температурную зависимость магнитной восприимчивости соединения при температурах ниже примерно 85 К. Это затрудняет количественную оценку низкотемпературных данных и, в частности, объясняет значительное расхождение данных литературы для величины  $\chi_0$  в  $\text{LaCoO}_3$ . Учитывая вышесказанное, дальнейший анализ экспериментальных данных был проведен нами для температур выше 85 К, где проявление вклада посторонних магнитных фаз предполагается существенно уменьшенным.

Для выделения из измеряемой магнитной восприимчивости соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  вклада ионов  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\chi_{\text{Co}}$ , было использовано выражение

$$\chi_{\text{Co}}(T) = \chi(T) - \chi_0 - C_{\text{imp}}/T - x \cdot \chi_{\text{PrAlO}_3}(T). \quad (2)$$

Здесь мы приняли для всех соединений значение  $\chi_0 \simeq 0,2 \cdot 10^{-3}$  эме/моль, равное теоретической оценке парамагнетизма Ван Флека ионов  $\text{Co}^{3+}$  [43] и достаточно близкое к наблюдаемому значению  $\chi_0$  в наиболее совершенных кристаллах  $\text{LaCoO}_3$  [11,17]. Индивидуальные значения примесной константы Кюри  $C_{\text{imp}}$ , приведенные выше, определены из анализа измеряемых зависимостей  $\chi(T)$  при низкой температуре как функции аргумента  $1/T$ . Для оценки вклада в  $\chi(T)$  ионов празеодима  $x \cdot \chi_{\text{PrAlO}_3}(T)$  использовали усредненную по нашим данным на рис. 3(б) температурную зависимость молярной восприимчивости алюмината празеодима  $\chi_{\text{PrAlO}_3}(T)$ , которая характеризуется значением  $\chi_{\text{PrAlO}_3}(0) \simeq 10,6 \cdot 10^{-3}$  эме/моль и описывается законом Кюри–Вейса при  $T \geq 150$  К со значениями константы Кюри  $C \simeq 1,7$  К·эме/моль и парамагнитной температуры Кюри  $\Theta \simeq -75$  К.

Полученные с помощью выражения (2) зависимости  $\chi_{\text{Co}}(T, x)$  приведены на рис. 7. Они показывают, что с увеличением содержания Pr наблюдается заметный сдвиг положения максимума на зависимости  $\chi_{\text{Co}}(T)$  в сторону более высоких температур с одновременным снижением его высоты. Этот эффект очень похож на поведение изобарических зависимостей  $\chi(T)$  в соединении  $\text{LaCoO}_3$  при повышении давления [16], что можно трактовать как проявление эффекта химического давления в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  вследствие уменьшения объема кристаллической решетки по мере замещения лантана празеодимом с меньшим, чем у лантана размером иона.

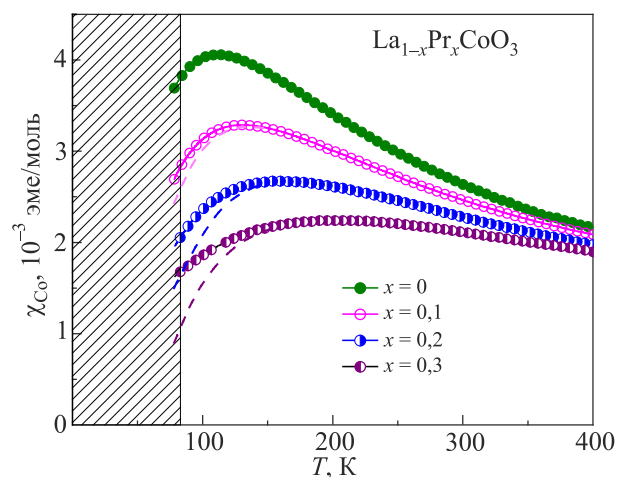


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости вклада ионов кобальта  $\chi_{\text{Co}}(T)$  в магнитную восприимчивость соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  с различным содержанием Pr вместе с предлагаемыми ее уточнениями при низких температурах (пунктирные линии).

Как было показано, например, в работах [11,12], при низких и умеренных температурах вклад ионов кобальта  $\chi_{Co}(T)$  в полную восприимчивость соединения  $LaCoO_3$  можно должным образом описать в рамках сценария перехода  $LS \rightarrow IS$ , используя выражение для двухуровневой системы [11,12,14] с разницей энергии  $\Delta$  между этими уровнями:

$$\chi_{Co}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} w(T) \equiv \frac{C}{T} w(T). \quad (3)$$

Здесь фактор  $C/T$  описывает магнитную восприимчивость типа Кюри возбужденного состояния,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $g$  — фактор Ланде,  $S$  — спиновое число. Функция  $w(T)$  определяет зависящую от температуры заселенность возбужденного состояния:

$$w(T) = \frac{\nu(2S+1)e^{-\Delta/T}}{1 + \nu(2S+1)e^{-\Delta/T}}, \quad (4)$$

где  $2S+1$  и  $\nu$  описывают спиновое и орбитальное вырождение возбужденного состояния соответственно,  $\Delta$  — разница между энергиями возбужденного и основного состояний, выраженная в единицах температуры  $T$ . В рамках используемого подхода параметр  $\Delta$  также зависит от температуры. Эта зависимость, вытекающая из выражения (4), имеет вид

$$\Delta(T) = T \ln \left[ \nu(2S+1) \frac{1-w(T)}{w(T)} \right]. \quad (5)$$

В приводимом далее рассмотрении экспериментальных результатов в рамках вышеупомянутого подхода использован принятый в работах [11,12,14] набор значений для параметров модели:  $g = 2$ ,  $S = 1$ ,  $\nu = 1$  (предполагается, что орбитальное вырождение состояния с  $S = 1$  (IS) снимается за счет локальных искажений кристаллической решетки).

Используя найденную зависимость  $\chi_{Co}(T, x)$  (рис. 7) и выражения (3) и (5), оценена температурная зависимость энергии возбужденного состояния  $\Delta(T)$  в соединениях  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  с разным содержанием Pr, которая показана на рис. 8. Как видно, наблюдается заметное уменьшение  $\Delta(T)$  с ростом температуры. В частности, для  $x = 0$  значение  $\Delta \simeq 155$  К при  $T \simeq 80$  К уменьшается до  $\Delta \simeq 0$  при  $T \simeq 250$  К, что близко по величине и характеру температурной зависимости к имеющимся литературным данным для  $LaCoO_3$  [14]. Еще одной особенностью поведения  $\Delta(T, x)$  является сильный рост  $\Delta$  при фиксированной температуре с увеличением  $x$ . Согласно данным рис. 8, скорость изменения  $\Delta$  с ростом  $x$ ,  $\partial\Delta/\partial x$ , составляет примерно 520, 650 и 770 К при  $T \simeq 150, 200$  и 300 К соответственно. Предполагая, что этот эффект может быть связан с уменьшением объема элементарной ячейки при

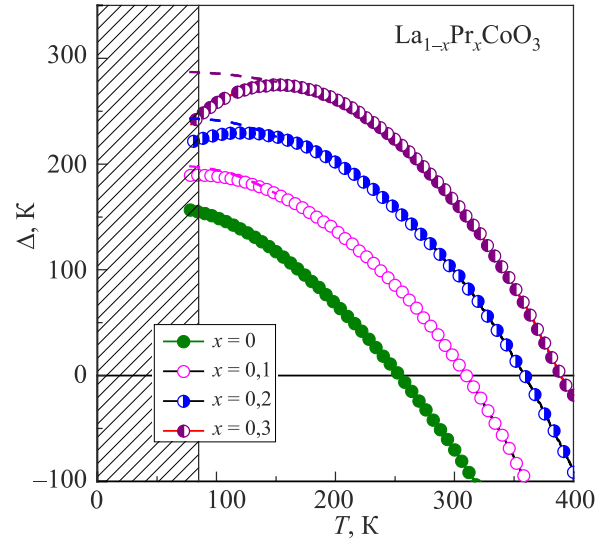


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости энергии возбужденного состояния  $\Delta$  в соединениях  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  с различным содержанием празеодима. Пунктирные линии в области температур 78–150 К — поправки с учетом предполагаемого проявления паразитных магнитных фаз.

увеличению содержания Pr, получаем оценку влияния химического давления на  $\Delta$

$$\frac{\partial\Delta}{\partial P} = -\frac{\partial\Delta}{\partial x} \left( B \frac{\partial \ln V}{\partial x} \right)^{-1} = (14 \pm 3) \text{ К/кбар}, \quad (6)$$

используя среднее значение производной  $\partial\Delta/\partial x = (650 \pm 120)$  К, наши структурные данные об уменьшении объема с ростом  $x$  при комнатной температуре  $\partial \ln V / \partial x \simeq -0,03$  и значение модуля объемного сжатия  $B \simeq 1,5$  Мбар [44].

При анализе полученных экспериментальных данных об эффекте гидростатического давления в магнетизме соединений  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  полагаем, что его большая величина связана со значительной чувствительностью к давлению спинового состояния ионов кобальта и определяется, главным образом, поведением под давлением вклада  $\chi_{Co}(T)$ , т.е.  $d\chi/dP \simeq d\chi_{Co}(T)/dP$ . Исходя из выражений (3) и (5), производная  $d\chi_{Co}(T)/dP$  может быть представлена в виде

$$\frac{d\chi_{Co}(T)}{dP} = -\frac{\chi_{Co}(T)}{T} \left[ 1 - T \frac{\chi_{Co}(T)}{C} \right] \frac{d\Delta}{dP}. \quad (7)$$

Здесь единственным подгоночным параметром является производная  $d\Delta/dP$ , значение которой подбирается до наилучшего согласия выражения (7) с экспериментальными данными.

Полученные для  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  экспериментальные значения производной  $d\chi/dP \equiv \chi d \ln \chi / dP$  (см. табл. 1), приведены на рис. 9 в зависимости от концентрации Pr при фиксированных температурах  $T = 78, 150$  и 300 К.

Здесь сплошные линии соответствуют модельному описанию с помощью выражения (7), в котором использованы значения  $\chi_{\text{Co}}$  из рис. 7, константы Кюри  $C = 1,0$  К·эме/моль и подгоночные значения  $d\Delta/dP = 14, 13$  и  $16$  К/кбар для  $T = 78, 150$  и  $300$  К соответственно. Как видно, имеется хорошее согласие модели (7) с экспериментом для  $T = 150$  и  $300$  К, в то время как для  $T = 78$  К согласие несколько хуже. Предполагается, что это связано с использованием в выражении (7) завышенных значений  $\chi_{\text{Co}}$ , обусловленных неучтенным дополнительным вкладом в восприимчивость паразитных примесных фаз, проявление которых возрастает при уменьшении температуры. На рис. 7 пунктирными линиями представлены предлагаемые уточнения зависимостей  $\chi_{\text{Co}}(T)$  для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  в области температур  $78\text{--}150$  К, которые обеспечивают согласие модели с экспериментальными данными для  $T = 78$  К (пунктирная линия на рис. 9). Отметим, что предлагаемые уточнения одновременно улучшают форму зависимостей  $\Delta(T)$  (пунктирные линии на рис. 8), что тоже свидетельствует в пользу их обоснованности.

Как было установлено выше, значения подгоночного параметра  $d\Delta/dP$  в уравнении (7), которые соответствуют наилучшему согласию модели с экспериментом при различных температурах, лежат в пределах  $13\text{--}16$  К/кбар, где самая низкая его величина соответствует  $T = 150$  К.

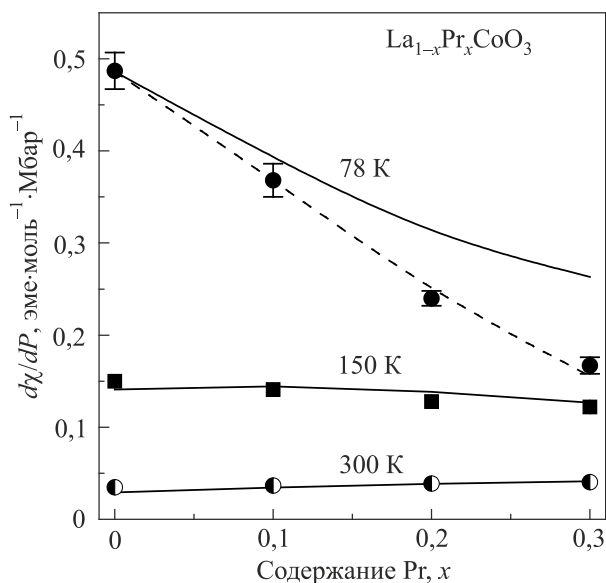


Рис. 9. Экспериментальные значения производной магнитной восприимчивости по давлению  $d\chi/dP$  в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  с разным содержанием Pr при разных температурах (для  $T = 150$  и  $300$  К экспериментальные погрешности не превосходят размера символов). Сплошные линии — модельное описание с помощью выражения (7), пунктирная линия — модельное описание для  $T = 78$  К с учетом ожидаемого проявления паразитных магнитных фаз в  $\chi(T)$  при  $T \leq 150$  К.

Немонотонную зависимость этого параметра от температуры можно объяснить тем, что в действительности физический смысл имеет производная  $\Delta$  по объему, а не по давлению. Тогда, считая параметр  $d\Delta/d \ln V$  постоянным для исследованной системы и используя соотношение

$$d\Delta/dP = -B^{-1}d\Delta/d \ln V, \quad (8)$$

мы видим, что зависимость  $d\Delta/dP$  от температуры может происходить из-за температурной зависимости объемного модуля  $B(T)$ . При отсутствии прямых данных о поведении  $B(T)$  для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  следует отметить, что существенная температурная зависимость некоторых упругих констант наблюдалась в  $\text{LaCoO}_3$  [45,46]. Эта зависимость, наряду с общей тенденцией к уменьшению  $B$  с ростом температуры, имеет максимум между  $150$  и  $200$  К. Это должно приводить к уменьшению величины  $d\Delta/dP$  в этом температурном диапазоне, что качественно согласуется с нашими экспериментальными данными.

Подводя итог анализа результатов исследования влияния всестороннего давления на магнитную восприимчивость соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ , мы получили усредненное по данным для разных температур значение производной энергии возбужденного состояния по давлению, равное

$$d\Delta/dP = (14,3 \pm 1,5) \text{ К/кбар}. \quad (9)$$

Подставляя это значение в выражение (8) и используя значение  $B \simeq 1,5$  Мбар при комнатной температуре [44], получаем производную  $\Delta$  по объему:

$$d\Delta/d \ln V \simeq -21,5 \cdot 10^3 \text{ К} \simeq -1,85 \text{ эВ}. \quad (10)$$

Сильная зависимость  $\Delta$  от объема также подтверждается результатами теоретических расчетов для соединений  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$ . В детальном расчете энергии возбужденного состояния  $\Delta$  и ее объемной зависимости для  $\text{LaCoO}_3$  определены значения  $\Delta(0) \simeq 230$  К и  $d\Delta/d \ln V \simeq 29 \cdot 10^3 \text{ К} \simeq -2,5$  эВ [17,18]. Для соединения  $\text{PrCoO}_3$  аналогичные вычисления, выполненные в данной работе методом DFT+U, дают значения  $\Delta(0) \simeq 570$  К и  $d\Delta/d \ln V \simeq 29 \cdot 10^3 \text{ К} \simeq -2,5$  эВ. Отметим, что согласно приведенным результатам расчетов для базовых соединений, при переходе от  $\text{LaCoO}_3$  к  $\text{PrCoO}_3$  существенно изменяется величина энергии возбуждения  $\Delta$ , тогда как ее производная по объему остается неизменной. Этот факт достаточно хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым поведением  $\Delta$  в исследованных соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  при изменении содержания празеодима и под воздействием давления.

Подчеркнем, что наблюдаемая сильная зависимость энергии возбужденного состояния  $\Delta$  от объема определяет, на наш взгляд, основной механизм темпера-



турной зависимости  $\Delta(T)$  за счет эффекта теплового расширения. Так для  $\text{LaCoO}_3$  рост объема на  $\sim 1,6\%$  при нагревании от 0 до 300 К [47] должен приводить к уменьшению  $\Delta$  примерно на 330 К, что соответствует поведению  $\Delta(T)$  на рис. 8.

В заключение заметим, что некоторые уточнения результатов анализа и улучшение используемой в нем модели возможны при учете ряда факторов, которые здесь не обсуждались. Одним из них является возможное проявление в магнетизме высокоспинового HS состояния ионов кобальта, в частности, в области более высоких температур. Кроме того, определенную роль могут играть магнитные взаимодействия между моментами ионов  $\text{Co}^{3+}$  возбужденных состояний. Тем не менее ожидается, что эти возможные улучшения модели не приведут к заметным уточнениям полученных значений параметров, которые, в частности, для  $\text{LaCoO}_3$  составляют:

$$\Delta \simeq 155 \text{ К при } T = 78 \text{ К, } d\Delta/dP \simeq 14 \text{ К/кбар} \quad (11)$$

Эти оценки хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными в работе [17] из исследования магнитообъемного эффекта в монокристаллическом образце  $\text{LaCoO}_3$ .

## 5. Заключение

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на магнитную восприимчивость кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$  и  $0,3$ ). Вся совокупность полученных экспериментальных данных последовательно описана в терминах переходов ионов кобальта между состояниями с низким (LS,  $S = 0$ ) и промежуточным (IS,  $S = 1$ ) значениями спина под действием температуры и изменений объема решетки при гидростатическом и химическом давлении.

Одним из основных результатов работы является количественная оценка аномально высокой чувствительности энергии возбужденного состояния  $\Delta = E_{IS} - E_{LS}$  к изменениям объема решетки, которая, по-видимому, определяет основной механизм зависимости этого параметра от температуры за счет эффекта теплового расширения. Сильная зависимость  $\Delta$  от объема подтверждается результатами проведенных в работе теоретических расчетов для граничных соединений  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$ , которые свидетельствуют в пользу LS→IS сценария спиновых переходов в этих соединениях.

Отметим также, что наблюдаемая в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  качественная и количественная идентичность влияния гидростатического и химического давления на величину  $\Delta$  (см. (6) и (9)) указывает на четкую корреляцию между спиновым состоянием ионов кобальта и объемом решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов CICECO-Институт Материалов, Авейро (рег. номер UID/CTM/50011/2013) и POCI-01-0145-FEDER-031875,

в рамках государственной программы COMPETE 2020 (Португалия) и при поддержке Португальских национальных фондов (FCT/MEC), оперативной программы POCI (FEDER/FNR) и Фонда Науки и Технологии в рамках государственного бюджета (OE) Португалии. Частично работа также финансировалась Министерством образования и науки Украины в рамках проекта № 0118U000264 «Ферит» и бюджетной программы Украины № 6541230. Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов грид-кластера ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, г. Харьков.

1. B. Raveau and M. Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*, Wiley-VCH, Weinheim (2012).
2. T. Takami, *Functional Cobalt Oxides: Fundamentals, Properties, and Applications*, Pan Stanford Publishing, Singapore (2014).
3. B. Raveau and M. Seikh, in: *Handbook of Magnetic Materials*, K.H.J. Buschow (ed.), North Holland, Amsterdam (2015), Vol. 23, p. 161.
4. P. Raccah and J. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
5. M.A. Señaris and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
6. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J.M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, *Phys. Rev. B* **50**, 3025 (1994).
7. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
8. J. Kuneš and V. Křápek, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 256401 (2011).
9. V. Křápek, P. Novák, J. Kuneš, D. Novoselov, Dm.M. Korotin, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **86**, 195104 (2012).
10. K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, P. Novák, and W. Ku, *Phys. Rev. B* **79**, 014430 (2009).
11. J. Baier, S. Jodlank, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B* **71**, 014443 (2005).
12. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **66**, R020402 (2002).
13. M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
14. K. Knížek, P. Novák, Z. Jirák, *Phys. Rev. B* **71**, 054420 (2005).
15. D.P. Kozlenko, N.O. Golosova, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, B.N. Savenko, M.G. Tucker, Y. Le Godec, and V.P. Glazkov, *Phys. Rev. B* **75**, 064422 (2007).
16. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 967 (1997).
17. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.P. Zhuravleva, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, B.N. Savenko, D. Novoselov, D. Prabhakaran, and I.O. Troyanchuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **44**, 432 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 328 (2018)].

18. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, I.P. Zhuravleva, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, V.A. Turchenko, and D. Novoselov, *Physica B* **553**, 80 (2019).
19. K. Schwarz and P. Mohn, *J. Phys. F: Metal Phys.* **14**, L129 (1984); V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **34**, 1784 (1986).
20. L. Akselrud and Yu. Grin, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 803 (2014).
21. T. Basyuk, L. Vasylechko, S. Fadeev, I.I. Syvorotka, D. Trots, and R. Niewa, *Radiat. Phys. Chem.* **78**, S97 (2009).
22. Y. Kobayashi, T. Mogi, and K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 104703 (2006).
23. A.S. Panfilov, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 1318 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 1029 (2015)].
24. S.K. Pandey, A. Kumar, S.M. Chaudhari, and A.V. Pimpale, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1313 (2006).
25. M. Topsakal, C. Leighton, and R.M. Wentzcovitch, *J. Appl. Phys.* **119**, 244310 (2016).
26. V. Shved, V. Hreb, and L. Vasylechko, *J. Nano-Electron. Phys.* **11**, 05032 (2019).
27. S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **69**, 144406 (2004).
28. P. Novák, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jiráček, and J. Kuneš, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 446001 (2013).
29. <http://elk.sourceforge.net/>
30. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
31. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, *et. al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
32. <http://www.quantum-espresso.org/>
33. A. Dal Corso, *Comput. Mater. Sci.* **95**, 337 (2014).
34. <http://theosrv1.epfl.ch/Main/Pseudopotentials>
35. M. Topsakal and R.M. Wentzcovitch, *Comput. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
36. J. Yu, D. Phelan, and Despina Louca, *Phys. Rev. B* **84**, 132410 (2011).
37. M. Sieberer, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **74**, 014416 (2006).
38. K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, G. Maris, and T.T.M. Palstra, *Eur. Phys. J. B* **47**, 213 (2005).
39. J. Androulakis, N. Katsarakis, and J. Giapintzakis, *Phys. Rev. B* **64**, 174401 (2001).
40. S. Zhou, L. He, S. Zhao, Y. Guo, J. Zhao, and L. Shi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 13522 (2009).
41. Y. Wang and H.J. Fan, *J. Appl. Phys.* **108**, 053917 (2010).
42. A.M. Durand, D.P. Belanger, T.J. Hamil, F. Ye, S. Chi, J.A. Fernandez-Baca, C.H. Booth, Y. Abdollahian, and M. Bhat, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 176003 (2015).
43. A.M. Durand, T.J. Hamil, D.P. Belanger, S. Chi, F. Ye, J.A. Fernandez-Baca, Y. Abdollahian, and C.H. Booth, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 126001 (2015).
44. J.S. Griffith and L.E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 601 (1957).
45. T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt, and P. Woodward, *Phys. Rev. B* **67**, R140401 (2003).
46. S. Murata, S. Isida, M. Suzuki, Y. Kobayashi, K. Asai, and K. Kohn, *Physica B* **263–264**, 647 (1999).
47. T.S. Naing, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, M. Suzuki, and K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 084601 (2006).
48. P.G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).

### Вплив температури та тиску на спіновий стан іонів кобальту у сполуках $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$

A.C. Панфілов, А.О. Легенька, Г.Є. Гречнев,  
В.О. Пащенко, Л.О. Василечко, В.М. Греб,  
A.V. Kovalevsky

Для перовськітоподібних сполук  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$  та  $0,3$ ) проведено дослідження кристалічної структури, температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  в інтервалі температур 5–400 К, а також впливу на  $\chi$  гідростатичного тиску при фіксованих температурах  $T = 78, 150$  та  $300$  К. Отримані експериментальні дані проаналізовано в рамках дворівневої моделі з енергетичною щільною  $\Delta$  між основним та збудженим станами системи, які відповідають значенням спину  $S = 0$  та  $1$  для іонів  $\text{Co}^{3+}$ . У цій моделі магнетизм іонів  $\text{Co}^{3+}$ , який зумовлює, зокрема, особливості залежності  $\chi(T)$ , визначається зміною заселення збудженого стану, яка індукована температурою. Спостережена аномально висока величина ефекту тиску пов'язана з сильною чутливістю  $\Delta$  до змін об'єму ґратки під дією як гідростатичного, так і хімічного тиску при заміщенні в розглянутій системі La на Pr з меншим, ніж у La, розміром іона. Супутні експерименту теоретичні розрахунки електронної структури для граничних сполук  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{PrCoO}_3$  підтверджують суттєве зростання енергії збудження  $\Delta$  зі зменшенням об'єму ґратки та свідчать на користь сценарію спінового кросоверу між станами іонів кобальту з низьким та проміжним значенням спину.

Ключові слова: кобальтити  $\text{RCoO}_3$ , спіновий кросовер, магнітні виміри, ефекти високого тиску, розрахунки електронної структури.

### Effects of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ compounds

A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev,  
V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb,  
and A.V. Kovalevsky

For perovskite type compounds  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$ , and  $0,3$ ), we have studied the crystal structure and temperature dependence of magnetic susceptibility,  $\chi(T)$ , in the temperature range of 5–400 K, as well as the effect of hydrostatic pressure on  $\chi$  at fixed temperatures  $T = 78, 150$  and  $300$  K. The obtained experimental data were analyzed in the framework of a two-level model with an energy gap  $\Delta$  between the ground and excited states of the system, which correspond to  $S = 0$  and  $S = 1$  spin

values of  $\text{Co}^{3+}$  ions. In this model, the magnetism of  $\text{Co}^{3+}$  ions, which, in particular, determines the features of the  $\chi(T)$  dependence, is originated from the temperature-induced change in population of the excited state. The observed anomalously large magnitude of the pressure effect is due to the strong dependence of the excited state energy  $\Delta$  on the lattice volume changes under the influence of both hydrostatic pressure and chemical contraction upon substitution of La for Pr having smaller ion size.

The supplemented theoretical calculations of the electronic structure for the boundary compounds  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{PrCoO}_3$  confirm a significant increase in  $\Delta$  with a decrease in the lattice volume, giving also evidence in favour of scenario of the spin crossover between low and intermediate spin states of the cobalt ions.

Keywords:  $\text{RCoO}_3$  compounds, spin crossover, magnetic measurements, high-pressure effects, electronic structure calculations.