

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах

Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ерёмин, Н.В. Казак

Обзор посвящён сложным оксидам кобальта, так называемым кобальтитами. Рассмотрены перовскитные редкоземельные кобальтиты на основе Ln_2CoO_3 (где Ln — лантан или лантаноид), квазидвумерные и квазиодномерные кобальтиты типа $\text{LnCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, LnCoO_4 и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_8$, сверхпроводящие соединения $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Приведены основные экспериментальные и теоретические результаты. Особое внимание сосредоточено на особенностях взаимосвязи зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы. Большое внимание уделено также таким специфическим проблемам физики кобальтитов, как неустойчивость спинового состояния ионов Co^{3+} в LnCoO_3 и природа сверхпроводимости в $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

PACS numbers: 71.30.+h, 75.30.Cr, 75.50.Pp

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908b.0837

Содержание

1. Введение (837).
2. Перовскитоподобные кобальтиты (838).
 - 2.1. Кристаллическая структура и физические свойства редкоземельных кобальтитов LnCoO_3 .
 - 2.2. Электронная структура, спиновые и орбитальные моменты в LnCoO_3 .
 - 2.3. Магнетизм, магнетосопротивление и переходы диэлектрик–металл при дырочном допировании в системе $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).
 - 2.4. Ферромагнетизм наноразмерных кобальтитов.

3. Особенности квазидвумерных и квазиодномерных кобальтитов (846).

3.1. Спиновые и орбитальные состояния слоистых систем $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. 3.2. Взаимосвязь орбитального упорядочения с магнитными и электронными переходами в слоистой системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$. 3.3. Зарядовые, спиновые и орбитальные состояния ионов Co в квазиодномерных кристаллах $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_8$.

4. Слоистые кобальтиты $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с треугольной решёткой (851).

4.1. Кристаллическая структура и фазовая диаграмма. 4.2. Электронная структура. 4.3. Диэлектрическое состояние вблизи $x = 0,5$. 4.4. Природа сверхпроводимости и магнетизма.

5. Возможности практического применения кобальтитов (856).

6. Заключение (858).

Список литературы (858).

Н.Б. Иванова. Сибирский федеральный университет, ул. Киренского 26, 660074 Красноярск, Российская Федерация
Тел. (391) 249-75-89. Факс (391) 243-06-92. E-mail: adm@kgtunnet.ru

С.Г. Овчинников. Сибирский федеральный университет, ул. Киренского 26, 660074 Красноярск, Российская Федерация
Тел. (391) 249-75-89. Факс (391) 243-06-92. E-mail: adm@kgtunnet.ru

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок 50-38, 660036 Красноярск, Российская Федерация
Тел. (391) 249-45-56. Факс (391) 243-89-23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

М.М. Коршунов. Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок 50-38, 660036 Красноярск, Российская Федерация
Тел. (391) 249-45-56. Факс (391) 243-89-23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany
Тел. (49) 351-8710. Fax (49) 351 871-1999

E-mail: info@mpipks-dresden.mpg.de
И.М. Ерёмин. Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany
Тел. (49) 351-8710. Fax (49) 351 871-1999

E-mail: info@mpipks-dresden.mpg.de
Казанский государственный университет,

ул. Кремлёвская 18, 420008 Казань, Российская Федерация

Тел. (843) 292-69-77. Факс (843) 292-44-48. E-mail: public.mail@ksu.ru

Н.В. Казак. Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок 50-38, 660036 Красноярск, Российская Федерация
Тел. (391) 249-45-56. Факс (391) 243-89-23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

Статья поступила 3 апреля 2009 г.

1. Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых купратах вызвало огромный интерес к другим слоистым и перовскитоподобным оксидам 3d-металлов, которые были широко исследованы в последние два десятилетия. Большинство из них объединяет принадлежность к системам с сильными электронными корреляциями (СЭК) [1], которые приводят к диэлектрическому основному состоянию недопированных купратов La_2CuO_4 , манганитов LaMnO_3 , кобальтитов LaCoO_3 . Допирование в купратах приводит к необычному псевдощелевому состоянию и к высокотемпературной сверхпроводимости (см., например, обзоры [2–5]). В манганитах допирование порождает конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного обменных взаимодействий и колоссальное магнетосопротивление [6–9]. В рутенатах наблюдается экзотическая сверхпроводимость в Sr_2RuO_4 и переходы металл–диэлектрик в системе $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [10, 11]. Естественно, возникает вопрос: что нового и интересного для широкого круга

читателей журнала *УФН* могут дать исследования кобальтитов и есть ли потребность в отдельном обзоре по кобальтитам? По нашему мнению, такая потребность имеется ввиду следующих причин.

Во-первых, в кобальтитах можно найти все явления, известные в купратах и манганитах: переходы диэлектрик–металл, сверхпроводимость [12], конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, гигантское магнетосопротивление [13, 14], а также аномально большую термо-э.д.с. [1, 15, 16]. Возможно, что изучение сверхпроводимости в слоистых кобальтитах $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ позволит получить дополнительные сведения о природе высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в купратах. В то же время экзотическая сверхпроводимость в этих кобальтитах интересна и сама по себе, так как она возникает на треугольной решётке ионов кобальта, где могут быть значительны эффекты фрустраций.

Во-вторых, в кобальтитах очень ярко проявляется взаимосвязь спиновых и орбитальных степеней свободы. Орбитальное упорядочение известно и в манганитах, но в кобальтитах изменения орбитального и спинового состояний иона Co^{3+} проявляются в виде конкуренции низкоспинового (LS), t_{2g}^6 , $S = 0$, высокоспинового (HS), $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$, и промежуточнospинового (IS), $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$, термов. Эта конкуренция ответственна за основные особенности магнитных, электрических и структурных свойств редкоземельных кобальтитов LnCoO_3 . Большое спин-орбитальное вырождение считается возможной причиной гигантской магнитострикции [17] и значительных термоэлектрических эффектов [15, 16], привлекательных с практической точки зрения.

В-третьих, кобальтиты оказались благодатным классом соединений для демонстрации возможностей новых уникальных экспериментальных методов исследования магнитных материалов, появившихся за последние 10–15 лет, например рентгеновской магнитооптики с синхротронными источниками (см. обзор [18]). Примеры разделения орбитальных и спиновых вкладов в магнитный момент LnCoO_3 и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_8$ с помощью рентгеновского магнитного кругового дихроизма и применения этой информации для выяснения зарядового, спинового и орбитального состояний будут приведены в данном обзоре.

Таким образом, кобальтиты обладают очень богатым набором свойств, часть которых присуща только им. Характерные для оксидов 3d-элементов эффекты СЭК, безусловно, имеют место в кобальтитах, и это дополнительно усложняет теорию и обогащает физику явлений.

2. Перовскитоподобные кобальтиты

2.1. Кристаллическая структура и физические свойства

редкоземельных кобальтитов LnCoO_3

Класс редкоземельных кобальтитов включает в себя несколько семейств, среди которых наиболее изучены соединения с общей формулой LnCoO_3 , в которой Ln обозначает лантан, иттрий или лантаноид — Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb... Базовым представителем ряда является LaCoO_3 с валентной формулой $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Переходный и редкоземельный (РЗМ) элементы проявляют

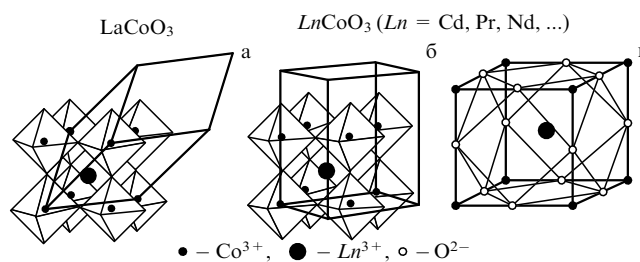


Рис. 1. Перовскитоподобная кристаллическая структура LnCoO_3 (а) с ромбоэдрическими искажениями, группа $R\bar{3}c$ (LaCoO_3), (б) с ромбоэдрическими искажениями, группа $Pbnm$ (LnCoO_3 при $\text{Ln} \neq \text{La}$) [19], (в) окружение редкоземельного иона [20].

одинаковую, равную трём, валентность. В одной из наиболее ранних работ [19], подробно рассматривающих кристаллическую структуру этих соединений, показано, что при комнатной температуре LaCoO_3 имеет ромбоэдрически искажённую перовскитоподобную структуру, элементарная ячейка которой относится к пространственной группе $R\bar{3}c$, D_{3d}^6 (рис. 1а).

Кристаллическая решётка всех остальных соединений ряда LnCoO_3 с $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}...$ имеет ромбоэдрические искажения, пространственная группа $Pbnm$, V_h^{16} (рис. 1б) [19]. Величина искажений различна для разного сорта ионов Ln . Наименьшие искажения свойственны NdCoO_3 с почти кубической структурой. Таким образом, в соединениях LnCoO_3 ион кобальта находится в окружении слабо искажённого кислородного октаэдра, образуя комплексы CoO_6 . В стехиометрических соединениях существует только один тип позиций для иона переходного элемента. Однако часто РЗМ-кобальтитам свойственно наличие дефицита по кислороду. При этом часть ионов кобальта окружена не октаэдрическими, а пирамидальными комплексами. Пирамидальное окружение ионов кобальта характерно также для слоистых соединений ряда $\text{LnMCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (M — щелочноземельный элемент).

Окружение редкоземельного иона в LnCoO_3 имеет более низкую симметрию C_s . Трёхвалентный редкоземельный ион Ln^{3+} находится в окружении немного искажённого кубооктаэдра (рис. 1в), состоящего из 12 ионов кислорода, с которыми РЗМ-ион образует три длинные связи, шесть средних и три короткие. С возрастанием порядкового номера лантаноида объём элементарной ячейки линейно уменьшается вследствие уменьшения ионного радиуса редкоземельного элемента [20, 21].

Величина структурных искажений в LnCoO_3 заметно и, как правило, немонотонно изменяется с температурой [22]. Яркой особенностью РЗМ-кобальтитов является их аномальное тепловое расширение. По данным [22] и более поздней работы [23] температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для LnCoO_3 с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Y}, \text{Gd}$ и Nd являются немонотонными и имеют максимумы, положение которых коррелирует с особенностями в магнитной восприимчивости и проводимости (рис. 2).

Впервые соединение LaCoO_3 привлекло к себе внимание именно благодаря необычной температурной зависимости его магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [24, 25], которая имеет два широких максимума при $T_1 \approx 100$ К и $T_2 \approx 500$ К. При высоких температурах восприимчи-

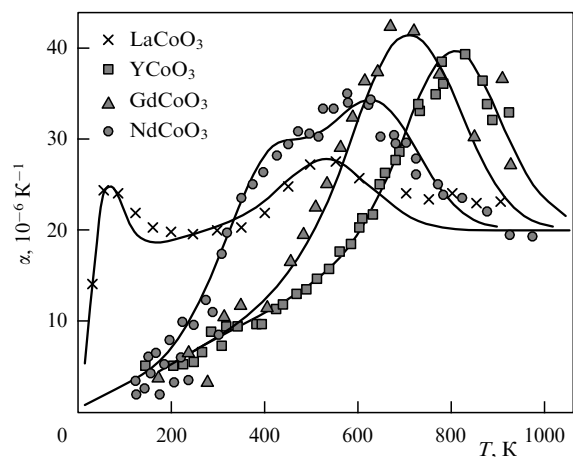


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α кристаллической решётки [22].

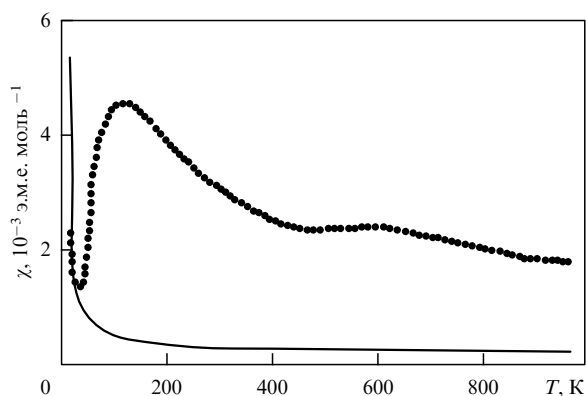


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ LaCoO_3 [25]. Сплошной кривой показан вклад магнитных примесей. (э.м.е. — электромагнитная единица.)

Таблица. Ионные радиусы иона Co^{3+} в различных спиновых состояниях

Состояние	Спин	r , Å
LS	0	0,545
IS	1	0,560
HS	2	0,610

вость плавно уменьшается с возрастанием температуры (рис. 3). Изучение рассеяния поляризованных нейтронов [26] и сдвига Найта в LaCoO_3 [27] показало, что при низких температурах ионы кобальта находятся в немагнитном низкоспиновом состоянии, а при температуре, превышающей 100 К, это состояние сменяется парамагнитным. При этом ионы Co в различных спиновых состояниях имеют различные ионные радиусы r (см. таблицу).

Изменение спинового состояния сопровождается соответствующим изменением объёма элементарной ячейки. Дальний магнитный порядок в LaCoO_3 не обнаружен.

Для других соединений ряда LnCoO_3 наблюдаются те же особенности в магнитной восприимчивости χ и тепловом расширении, что и для LaCoO_3 , однако две аномалии в $\chi(T)$ менее отделены друг от друга по температуре, размыты, а также сдвинуты в область

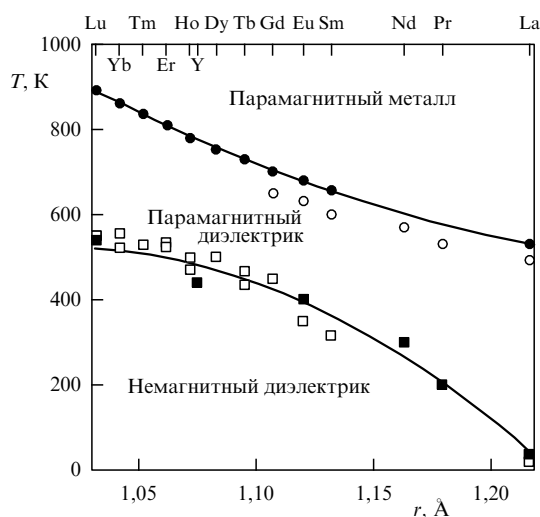


Рис. 4. Электронная фазовая диаграмма соединений ряда LnCoO_3 в r – T -координатах (r — ионный радиус) [31].

более высоких температур. Данные по нейтронному рассеянию [28, 29] показали отсутствие спиновых переходов при температурах вплоть до комнатной для соединений с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. В $\text{Ho}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ переход в другое спиновое состояние отсутствует при температурах вплоть до 900 К [30]. Во всех случаях наблюдаемые температуры спиновых переходов выше, чем температура спинового перехода для LaCoO_3 , равная 100 К. Сопровождающие магнитный переход структурные аномалии в соединениях LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd}$) также наблюдаются при температурах, значительно превышающих комнатную [22]. На электронной фазовой диаграмме ряда LnCoO_3 с редкоземельными ионами от La до Lu (рис. 4) можно выделить три области: немагнитного диэлектрика, парамагнитного диэлектрика и парамагнитного металла [31]. Переходы между ними плавные и размытые, это не фазовые переходы в классическом смысле, а кроссоверы.

Переход между различными спиновыми состояниями в LaCoO_3 может быть индуцирован не только воздействием температуры, но и внешним давлением [32, 33], а также облучением светом [34]. Сжатие кристаллической решётки и уменьшение длины связи Co–O, независимо от того, каким способом оно достигнуто, стабилизирует немагнитное состояние иона Co^{3+} .

Вследствие различия ионных радиусов разных спиновых состояний Co^{3+} переход между ними отражается и на диэлектрических свойствах соединений. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости монокристаллов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) резко изменяются с возрастанием температуры, причём особенности температурной зависимости диэлектрической проницаемости при малых частотах (5–10 кГц) измерений близки к соответствующим особенностям статических измерений магнитной восприимчивости и теплового расширения [35]. Авторы [35] указывают на сходство температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости для кобальтитов и сегнетоэлектрических релаксоров и делают вывод о наличии неоднородного состояния LaCoO_3 , в котором парамагнитная моноклинная фаза сосуществует с немагнитной ромбоэдрической фазой. Указания на неоднородность следуют также из данных

рентгеновских спектров поглощения [36], которые будут обсуждаться в разделе 2.2.

Электрическое сопротивление кобальтитов, как правило, значительно возрастает при понижении температуры, однако характер температурной зависимости и связь с магнитным состоянием в значительной мере зависят от состава. Для LaCoO_3 низкотемпературной аномалии магнитной восприимчивости в окрестности температуры 100 К сопутствует лишь очень незначительная аномалия сопротивления на фоне плавной зависимости. Энергия активации в этой области почти постоянна и приблизительно равна 0,2 эВ [37]. В противоположность этому высокотемпературная аномалия сопровождается плавным переходом полупроводник–металл в проводимости, свидетельствующим о делокализации носителей заряда. При этом значительное падение сопротивления наблюдается и в области температур выше 500 К. Вследствие этого высокотемпературная аномалия магнитной восприимчивости в современной литературе обычно рассматривается как имеющая "немагнитную" природу. Аналогичные переходы в проводимости свойственны и другим представителям семейства псевдокубических РЗМ-кобальтитов [38], только они, как и аномалии магнитной восприимчивости, наблюдаются при температуре более высокой, чем для LaCoO_3 .

Температурная зависимость электрической проводимости в РЗМ-кобальтитах не подчиняется простому активационному закону. Энергия активации проводимости в точке, определяемая как производная логарифма проводимости по обратной температуре, для широкого ряда недопированных соединений LnCoO_3 немонотонно изменяется с температурой и имеет максимум, температурное положение которого коррелирует с максимальным линейным тепловым расширением решётки и высокотемпературным переходом в магнитной восприимчивости [22]. При низких температурах для многих кобальтоксидных соединений характерна моттовская прыжковая проводимость [39, 40].

Природа перехода диэлектрик–металл в LaCoO_3 при повышении температуры рассматривалась в различном контексте: как термическое заселение e_g -состояний, сопровождающее увеличение длины связи $\text{Co}-\text{O}$ [41], как сужение полупроводниковой щели между пустыми e_g -состояниями и заполненными t_{2g} -состояниями [42] или как переход порядок–беспорядок в случае орбитального упорядочения [43]. Сопоставление данных по обычной и оптической проводимости в совокупности с холловскими измерениями, проведенное в [37], показало, что обычный сценарий схлопывания диэлектрической щели неприменим к РЗМ-кобальтитам. Высокотемпературные транспортные измерения подтвердили, что зарядовая щель при $T > 400$ К быстро уменьшается с возрастанием температуры и при $T \approx 800$ К реализуется состояние металлического, а не полуметаллического типа, характеризующееся большой поверхностью Ферми. Все наблюдаемые свойства термически индуцированного перехода металл–диэлектрик (ПМД) после завершения спинового перехода характерны для моттовского перехода в сильнокоррелированных электронных системах.

2.2. Электронная структура, спиновые и орбитальные моменты в LnCoO_3

Подобно тому как в физике перовскитоподобных купратов ключевой проблемой является механизм высокотем-

пературной сверхпроводимости, а в манганитах — природа колоссального магнетосопротивления, в РЗМ-кобальтитах аналогичную роль играет проблема переходов между высокоспиновым (HS), низкоспиновым (LS) и промежуточнospиновым (IS) состояниями ионов кобальта. В октаэдрическом кристаллическом поле первоначально пятикратно вырожденный 3d-уровень иона Co^{3+} расщепляется, как известно, на трёхкратно вырожденные t_{2g} -орбитали и двукратно вырожденные e_g -орбитали. Величина расщепления $\Delta = 10 Dq$, где $10 Dq$ — параметр кристаллического поля. Согласно правилу Хунда электронная конфигурация d^6 должна соответствовать HS-состоянию $t_{2g}^4 e_g^2$ со спином $S = 2$, однако с возрастанием кристаллического поля происходит кроссовер HS–LS [44], при котором LS-состояние имеет конфигурацию t_{2g}^6 . При реалистичных для LnCoO_3 параметрах в чисто ионной модели Танабе–Сугано критическое значение $\Delta \approx 2$ эВ [36, 45].

Многочисленные эксперименты, проведенные для LaCoO_3 и родственных ему соединений, показали, что при низких температурах во всех соединениях ряда LnCoO_3 реализуется немагнитное состояние (LS). Из всей совокупности экспериментальных данных также ясно, что спиновый переход при $T \approx 100$ К в LaCoO_3 соответствует увеличению магнитного момента Co^{3+} . Наличие кроссовера HS–LS на диаграмме Танабе–Сугано наводит на мысль о близости кристаллического поля Δ в LnCoO_3 к критическому значению Δ_c . При $\Delta > \Delta_c$ основным термом является LS, а HS — ближайшим возбуждённым. Именно такая модель была предложена ещё полвека назад [46], согласно которой первая низкотемпературная аномалия восприимчивости соответствует термически активированному спинового переходу из LS-состояния в HS-состояние. При достижении соотношения чисел ионов в LS- и HS-состояниях 1:1 образуется магнитная сверхструктура, в которой эти ионы чередуются. Области существования сверхструктуры соответствует плато в восприимчивости между двумя переходами. Вторая аномалия согласно [46] связана с переходом полупроводник–металл, разрушением магнитной сверхструктуры, переходом всего кобальта в HS-состояние и реализацией обычного парамагнетизма. Вслед за работой [46] во многих ранних исследованиях температурный переход в окрестности температуры 100 К интерпретировался как термическое заселение возбуждённого HS-состояния из основного LS [47–49]. Однако в большинстве дальнейших исследований, преимущественно по рентгеновскому и нейтронному рассеянию, не было обнаружено каких-либо признаков формирования магнитной сверхструктуры в LaCoO_3 . Тем не менее необходимо отметить, что возможность образования сверхструктур при наличии переходных ионов в различных спиновых состояниях теоретически обсуждается в работе [50] и такие спиновые сверхструктуры действительно обнаружены в $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ и других слоистых кобальтитах [51, 52]. Против наличия кроссовера LS–HS говорят также магнитные данные, а именно: попытки описать зависимость $\chi(T)$ законом Кюри при $T > 100$ К дают величину спина S более близкую к 1, чем к 2.

Для того чтобы устранить возникшие противоречия, в работах [53, 54] была предложена двухстадийная модель, в которой первая аномалия восприимчивости при температуре 100 К интерпретируется как переход из

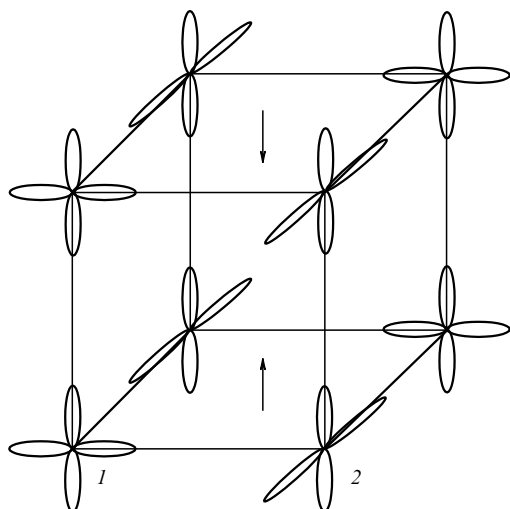


Рис. 5. Предполагаемое орбитальное упорядочение в LaCoO_3 [43]. Стрелками показано направление спинов.

низкоспинового состояния в состояние с промежуточным спином ($\text{LS} \rightarrow \text{IS}$), а вторая — как переход $\text{IS} \rightarrow \text{HS}$. Наличие ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии при $T > 500$ К подтверждается экспериментальными исследованиями электропроводности [55], фотоэмиссии [56], теплового расширения [57] и удельной теплоемкости [58]. Что касается промежуточной области температур 100–500 К, то многочисленные и самые современные исследования до сих пор не дали однозначного свидетельства в пользу реализации IS- или HS-состояния. Так, например, недавние эксперименты по спектроскопии электронных потерь, по мнению авторов [59], однозначно опровергли гипотезу о HS-состоянии ионов Co в LaCoO_3 . В пользу IS-сценария также говорят обнаруженные в [60, 61] ян-теллеровские искажения кристаллической решётки и ян-теллеровские поляроны. Тем не менее проведённые в [62] самые последние исследования локальной структуры LaCoO_3 не обнаружили каких-либо значительных ян-теллеровских искажений и понижения симметрии до группы $I2/a$, как сообщалось ранее в [60]. Ряд других данных (по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР), рентгеновской спектроскопии и рентгеновскому круговому дихроизму [36, 63, 64]) также свидетельствует в пользу HS-состояния.

Что касается теоретической стороны проблемы, то своим широким распространением двухстадийная модель, включающая в себя IS-состояние ионов Co, обязана теоретической работе [43], в которой с помощью расчётов в рамках приближения локальной плотности (LDA) с учётом кулоновского взаимодействия (LDA + U) показано, что IS-состояние может быть стабилизировано за счёт эффектов гибридизации Co-3d- и O-2p-орбиталей. Важную роль при этом играет орбитальное упорядочение IS-состояния, схематично показанное на рис. 5. В предложенной авторами [43] модели упорядочены две разные орбитальные конфигурации. В позиции 1 на рис. 5 изображён ион с заполненной $d_{y^2-z^2}e_g$ -орбиталью, а у иона в позиции 2 занята $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Недавние расчёты электронной структуры LaCoO_3 , PrCoO_3 [65, 66] методом обобщённого градиентного приближения (GGA) с учётом спин-орбитального взаимодействия (GGA + U) дополнили предложенный в

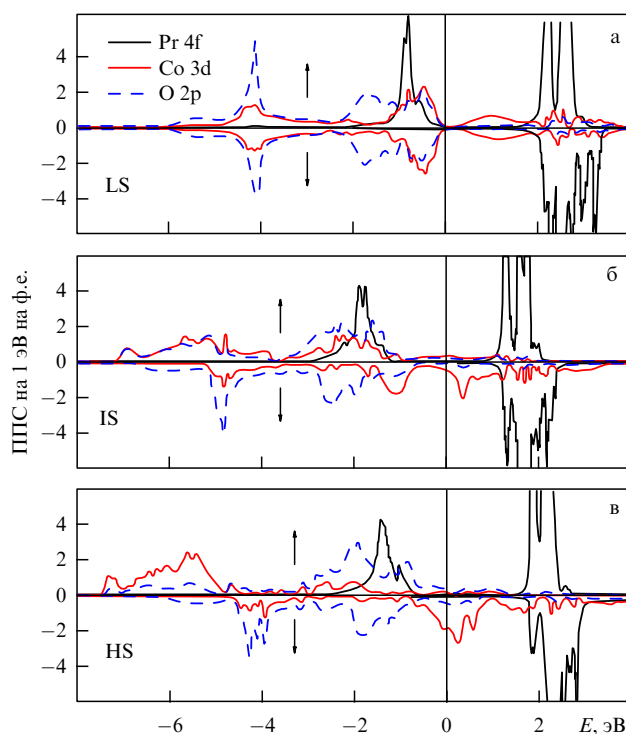


Рис. 6. Парциальные плотности состояний (ППС) Pr-4f, Co-3d и O-2p, соответствующие конфигурациям LS (а), IS (б) и HS (в), вычисленные GGA + U -методом с учётом спин-орбитальной связи [66]. (ф.е. — формульная единица.)

работе [43] сценарий. При конечных температурах авторы [65, 66] рассчитывали электронную структуру с параметрами решётки, взятыми из эксперимента при данной температуре. На рисунке 6а вблизи уровня Ферми хорошо виден пик, образованный 3d-состояниями кобальта в LS-конфигурации. На эти LS-состояния спин-орбитальное взаимодействие не влияет, для IS-состояния оно расщепляет пик, обусловленный 3d-электронами Co, на два пика — ниже и выше уровня Ферми. Для HS-состояния спин-орбитальное взаимодействие сдвигает этот пик в область, лежащую выше уровня Ферми. Сравнение результатов расчётов с экспериментальными спектрами фотоэлектронов из валентной зоны показывает хорошее согласие для IS-состояния как в LaCoO_3 , так и в PrCoO_3 при комнатной температуре (рис. 7). С понижением температуры увеличивается вклад низкоспинового состояния, причём температурная зависимость края поглощения в [66] хорошо согласуется с температурной зависимостью диэлектрической щели, найденной из данных по проводимости. Однако в расчётах LDA + U и GGA + U предполагается расщепление энергий электронных состояний по спину, что может быть оправдано только в магнитоупорядоченных веществах. В LaCoO_3 нет дальнего магнитного порядка, поэтому доказательство стабилизации IS, основанное на LDA + U - и GGA + U -расчётах, вряд ли можно считать состоятельным.

Рассмотрим подробнее схему формирования электронной структуры LaCoO_3 с учётом эффектов СЭК. В диэлектрике Мотта–Хаббарда кинетическая энергия электронов мала по сравнению с их потенциальной энергией. Если полностью пренебречь кинетической энергией, то получим совокупность ионов Co^{3+} в куби-

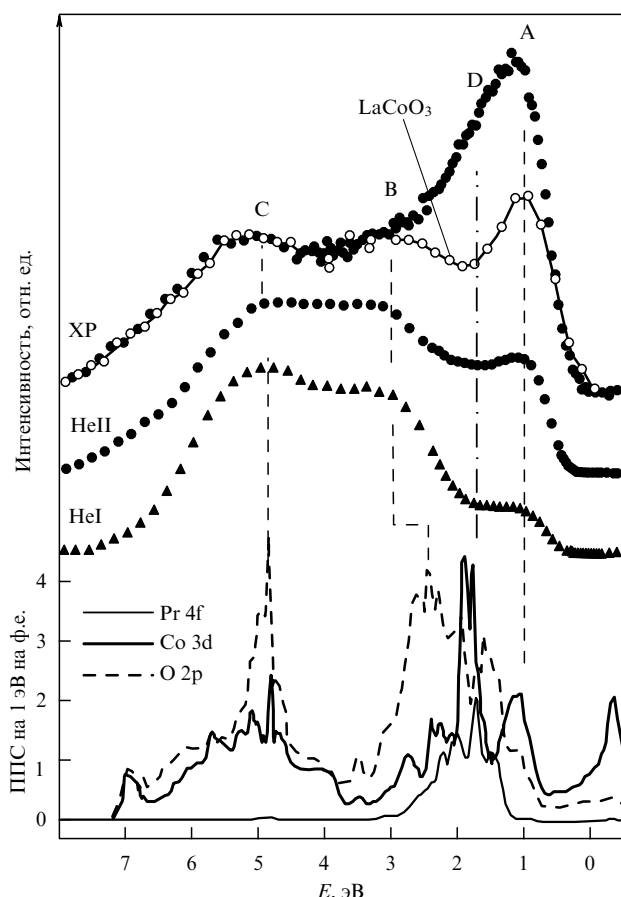


Рис. 7. Структура валентной зоны PrCoO_3 , определённая экспериментально с использованием рентгеновского фотоэмиссионного (ХР) излучения, HeI- и HeII-излучения при комнатной температуре. Для LaCoO_3 представлен только ХР-спектр. В нижней части рисунка приведены парциальные плотности состояний (ППС), соответствующие IS-состоянию иона кобальта, вычисленные GGA + U -методом с учётом спин-орбитальной связи [66].

ческом кристаллическом поле (возможные малые искажения кристаллического поля, обусловленные деформациями октаэдра CoO_6 , потом можно учесть дополнительно). Учёт кулоновского внутриаомного взаимодействия и кристаллического поля приводит, как известно, к схеме Танабе – Сугано (рис. 8) многоэлектронных (в случае Co^{3+} — термов d^6) конфигураций [44]. Наиболее полно эта схема для LaCoO_3 описана в серии работ [45, 67, 68]. Поскольку с возрастанием кристаллического поля, как видно из рис. 8, происходит кроссовер состояний HS–LS, то результаты довольно сильно зависят от параметров. Так, в ранней работе [67] предполагалось, что основной терм Co^{3+} — высокоспиновый (в пределе $\Delta \rightarrow 0$ это атомный 5D -терм). Кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие расщепляют его на три подтерма с эффективным моментом $\tilde{J} = 1, 2$ и 3 (рис. 9а), причём тригональная компонента кристаллического поля расщепляет нижний триплет на подуровни $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$. В работе [67] предполагалось, что при $T = 0$ каждый ион Co^{3+} находится в немагнитном состоянии $|0\rangle$, а с возрастанием температуры заселяется дублет $|\pm 1\rangle$. Однако измерения ЭПР [63] опровергли эту теорию и показали, что резонанс наблюдается при переходах не с основного, а с возбуждённого уровня триплета. Интенсивность ЭПР-сигнала зависит от темпера-

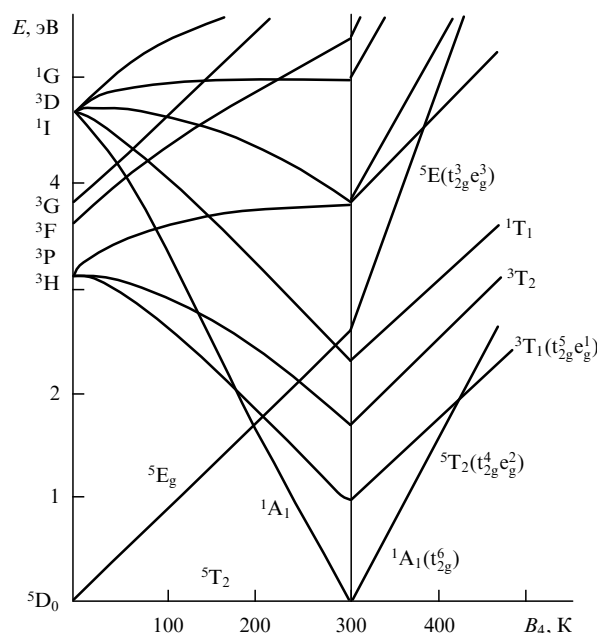


Рис. 8. Зависимость энергии электронных термов иона Co^{3+} от величины кристаллического поля (диаграмма Танабе – Сугано) [44]. B_4 — параметр Рака для октаэдрического кристаллического поля.

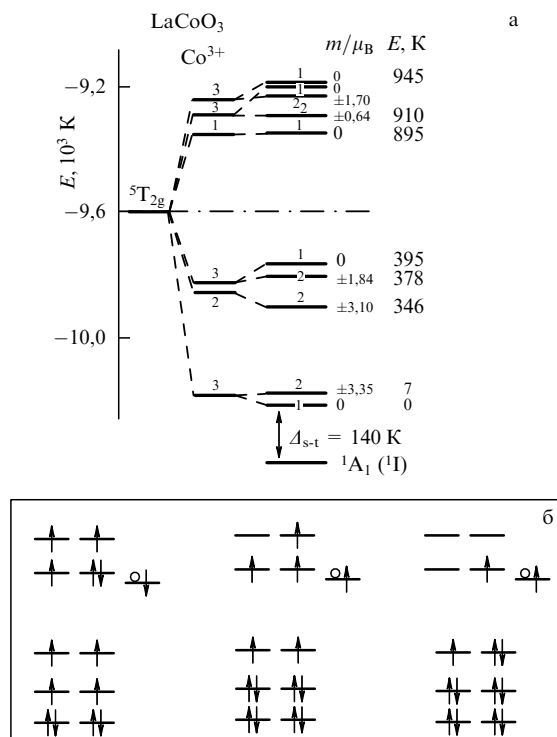


Рис. 9. (а) Электронная структура Co^{3+} в ионной модели LaCoO_3 [67], Δ_{s-t} — энергия активации перехода синглет–триплет. (б) Схема электронной конфигурации $d^6 + d^7L$: высокоспиновое, промежуточноспиновое, низкоспиновое состояния.

туры активационным образом:

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{E_0}{T}\right)$$

с энергией активации $E_0 = 140$ К [63]. Поэтому в более поздней работе [68] авторы предположили, что кристаллическое поле в LaCoO_3 $\Delta \geq \Delta_c$ (Δ_c — поле кроссовера). Тогда основным термом при $T = 0$ будет низкоспиновый синглет 1A_1 , показанный в нижней части рис. 9а, отделённый от триплетного подуровня $|0\rangle$ щелью $\Delta_{s-t} = E_0 = 140$ К. В рамках этой схемы удаётся описать ЭПР-спектры и подогнать параметры так, чтобы g -фактор совпал с экспериментальным. Важный общий вывод, сделанный авторами [67, 68], состоит в том, что орбитальный момент в LaCoO_3 "разморожен" в отличие от такового в привычной картине спинового магнетизма в оксидах 3d-металлов. Однако не следует забывать, что чисто ионная картина существует лишь в нулевом приближении по межатомным перескокам, приводящим к ковалентному подмешиванию состояний d^7p^5 к ионным d^6p^6 (в литературе часто встречаются спектроскопические обозначения d^6 для ионного состояния и $d^7\bar{L}$ для состояния с дыркой на лиганде, например в работе [56]).

Для учёта ковалентности в диэлектриках Мотта–Хаббарда распространён метод конфигурационного взаимодействия в кластерной модели, учитывающей все атомные мультиплеты и гибридизацию с p -состояниями лиганда (кислорода для CoO_6 -кластера) [69, 70]. Схема $d^6 + d^7\bar{L}$ -конфигураций иона Co^{3+} для HS-, IS- и LS-состояний показана на рис. 9б. Подобный расчёт для LaCoO_3 и определение параметров модели из сопоставления с экспериментальными результатами по рентгеновским спектрам поглощения (XAS) и рентгеновскому магнитному круговому дихроизму (XMCD) описаны в работе [36]. Отметим, что сигнал дихроизма представляет собой разность спектров поглощения с двумя противоположными поляризациями и поэтому является малым, около 1 % от сигнала XAS в [36], однако высокое энергетическое разрешение (относительное разрешение — несколько миллиэлектронвольт) позволило надёжно измерить сигнал XMCD. Использование правила сумм [71] дало возможность отделить орбитальный момент L_z от спинового момента S_z и получить соотношение $L_z/S_z \approx 0,5$ [36]. Результат расчётов термов методом конфигурационного взаимодействия (по сути, аналог диаграмм Танабе–Сугано для многоэлектронных молекулярных орбиталей CoO_6 -кластера) показывает, что, как и в ионной модели, с возрастанием кристаллического поля происходит кроссовер HS–LS. Но при этом благодаря ковалентному подмешиванию волновая функция основного состояния CoO_6 -кластера выражается в виде [72]:

$$\Psi = \alpha_6|d^6\rangle + \alpha_7|d^7\bar{L}\rangle + \alpha_8|d^8\bar{L}^2\rangle + \alpha_9|d^9\bar{L}^3\rangle, \\ |\alpha_6|^2 + |\alpha_7|^2 + |\alpha_8|^2 + |\alpha_9|^2 = 1.$$

Основному состоянию соответствует LS, а первый возбуждённый терм — HS, расщеплённый вследствие спин-орбитального взаимодействия на подуровни с эффективным моментом $J = 1, 2, 3, \dots$, как и в [68]. Однако благодаря ковалентному смешиванию $J = 1$ триплет имеет $\langle L_z \rangle = 0,6$ и $\langle S_z \rangle = 1,3$ с отношением L_z/S_z , близким к экспериментальному значению 0,5. В то же время $\langle S^2 \rangle$ близко к 6, g -фактор равен 3,2 (экспериментальное ЭПР-значение $g = 3,35$ [63]). Близость $\langle S_z \rangle$ к 1, по мнению авторов [36], может быть причиной широко распространённой точки зрения об

определяющем вкладе IS-состояний в спиновый переход при температуре 100 К в LaCoO_3 .

Отметим также, что авторам [36] удаётся описать XAS-спектры при разных температурах только в предположении, что LS-состояние имеет параметр $10 Dq = 0,7$ эВ, а для HS-состояния $10 Dq = 0,5$ эВ. Терм IS всегда лежит намного выше и не играет здесь никакой роли. Это означает, что LaCoO_3 при конечных температурах находится в неоднородном состоянии, и согласуется с разными ионными радиусами HS- и LS-ионов. С возрастанием температуры доля HS-состояния увеличивается. Поэтому зависимость магнитной восприимчивости от температуры в окрестности первого спинового перехода $T \sim 100$ К хорошо воспроизводится в расчётах [36].

Несмотря на демонстрацию удачной подгонки параметров CoO_6 -кластера в сценарии LS–HS-перехода для описания ряда экспериментов в работе [36], вряд ли этот сценарий можно считать окончательным. Во-первых, совершенно не обсуждается второй спиновый переход при температуре 500 К. Во-вторых, возникают некоторые теоретические противоречия. Дело в том, что ковалентное подмешивание должно быть малым в силу самой постановки задачи, когда мы исходим из невзмущённого ионного предела. Это означает, что вес d^6 -конфигурации должен быть основным, а $d^7\bar{L}$ и, тем более, $d^8\bar{L}^2$ должны давать малые вклады. И хотя в работе [36] вклады этих конфигураций не приведены, они даны в аналогичных расчётах для SrCoO_3 [53] и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [73]. Для Co^{4+} в CoO_6 -октаэдре в первой из этих работ ионный терм d^5 имеет вес 5 %, $d^6\bar{L}$ — 67 %, а $d^7\bar{L}^2$ — 25 %. Для Co^{3+} в октаэдре CoO_6 во второй работе среднее число d -электронов на кобальте $n_d = 6,8$, т.е. ковалентная добавка к ионной конфигурации d^6 составляет 80 %. О большом ковалентном подмешивании в расчётах [36] можно судить по величине кристаллического поля $10 Dq = 0,5$ эВ для HS-терма (и 0,7 эВ для LS-терма). Дело в том, что ковалентность вносит свой вклад в полное кристаллическое поле $\Delta_{\text{tot}} = 10 Dq + \Delta_{\text{cov}}$. Поскольку для описания ЭПР-спектров LaCoO_3 в ионной модели требуется d^6 для ионного состояния и $\Delta \approx 2$ эВ (кстати, в LDA-расчётах для LaCoO_3 и HoCoO_3 получено близкое значение для расщепления центров тяжести t_{2g} - и e_g -зон [74]), а в расчётах [36] — $10 Dq \approx 0,5$ эВ. Это означает, что ковалентный вклад в кристаллическое поле совсем не является малым и, более того, почти в три раза превышает ионный. При таком большом ковалентном подмешивании химическая связь трансформируется из ионной связи в ковалентную или даже в смесь ковалентной и металлической связей. Почему же тогда при 80 % дырок на кислороде кристалл не становится металлом? Эти замечания не позволяют считать результаты [36] завершением дискуссии о природе спиновых переходов в LaCoO_3 .

Двухстадийная модель была поддержана вычислениями энергий LS-, IS- и HS-термов методом точной диагонализации многозонного гамильтониана обобщённой модели Хаббарда для CoO_6 -кластера [75]. При низких температурах основным состоянием становится LS, с возрастанием температуры при определённых параметрах модели происходят два кроссовера: LS–IS и IS–HS. При конечной температуре имеет место термическое заселение всех трёх конфигураций. К такому же заключению приходят авторы [76] на основе

расчётов электронной структуры с помощью метода LDA в рамках динамической теории среднего поля (DMFT) (LDA + DMFT). Этот метод, в отличие от LDA + U и GGA + U , не требует наличия дальнего магнитного порядка и является более адекватным для расчётов сильнокоррелированных систем. В работе [76] получено следующее соотношение: LS — 45 %, IS — 30 %, HS — 25 %.

Подводя итог обсуждения электронных состояний и спиновых переходов в LaCoO_3 , следует признать отсутствие консенсуса как в теоретических, так и в экспериментальных работах. Это означает необходимость дальнейших исследований. По нашему мнению, необходимо уделять больше внимания сильной корреляции аномалий магнитных свойств и теплового расширения.

В заключение этого раздела хотелось бы сказать несколько слов о возможном орбитальном упорядочении в LaCoO_3 и других РЗМ-кобальтатах. Как отмечалось выше, наличие ян-теллеровских искажений кристаллической решётки рассматривалось рядом авторов как аргумент в пользу существования IS-состояния, по аналогии с происходящим в LaMnO_3 , где орбитальное упорядочение e_g -орбиталей возникает благодаря их половинному заполнению [60, 77]. Действительно, как отмечено в [36], вследствие сильного орбитально-зависимого кулоновского взаимодействия IS-состояние с заполненной $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью лежит значительно ниже по энергии, чем при заполнении d_{z^2} -орбитали. Это создает основу для орбитального упорядочения, показанного на рис. 5. Однако такое состояние не обладает значительным орбитальным моментом, что противоречит данным XMCD. Природа ян-теллеровских искажений, наблюдаемых в LaCoO_3 , согласно [67] основана на расщеплении орбитального триплета в кубическом кристаллическом поле с тригональными искажениями. Более того, это расщепление как раз является иллюстрацией теоремы Яна–Теллера, согласно которой нижним всегда является уровень с наименьшим вырождением. Ионы Co^{3+} в высокоспиновом состоянии обладают несферической электронной оболочкой и в кристалле могут проявлять тенденцию к орбитальному упорядочению, однако характер последнего может отличаться от предложенного в [43]. Действительно, как показано в [77, 78], ян-теллеровские искажения в оксидах кобальта носят в основном динамический характер, что, по-видимому, обусловлено нестабильностью магнитного состояния ионов Co^{3+} . В этом смысле ситуация в кобальтатах является промежуточной между ситуациями в манганитах и купратах. В манганитах статические ян-теллеровские искажения заморожены и поэтому неактивны. В купратах при реализации статических искажений наблюдаются страйп-структуры [1], а в случае динамического эффекта, как в сверхпроводящей фазе, происходит его усреднение.

2.3. Магнетизм, магнетосопротивление и переходы диэлектрик–металл при дырочном допировании в системе $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Сейчас синтезировано значительное количество кобальтитов с частичным замещением редкоземельного элемента. При этом на сегодня незамещённые составы существуют в виде высококачественных монокристаллов, а системы с замещением большей частью синтезируются в поликристаллическом виде. Однако это не

является препятствием для их практического применения. Напротив, эксперименты, проводимые с практической направленностью, показывают, что именно замещённые системы обладают более высокой эффективностью и, следовательно, являются более перспективными с практической точки зрения.

Кобальтиты с замещением редкоземельного элемента отличаются большим разнообразием составов и физических свойств. Эти соединения могут быть разделены на две большие группы. В первой группе в качестве замещающего выступает изовалентный, также редкоземельный, элемент с другим ионным радиусом [21, 29, 79]. Во второй группе происходит иновалентное замещение, причём, как правило, двухвалентными ионами щелочноземельных элементов (Ba, Ca, Sr). Среди последних соединений наиболее изученным является $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [77, 80–84].

Введение в кристаллическую решётку элемента с другим ионным радиусом приводит к возникновению химического давления, действующего эквивалентно внешнему давлению. Поэтому, если замещающий элемент имеет ионный радиус, меньший, чем у РЗМ-ионов исходного соединения, замещение будет приводить к дополнительной стабилизации низкоспинового состояния, что и наблюдается экспериментально [29, 79].

При щелочноземельном замещении картина намного сложнее. В этом случае реализуются соединения, демонстрирующие каскад магнитных переходов [85], колоссальное магнетосопротивление [86], высокотемпературный ферромагнетизм [87], зарядовое упорядочение [88], электронное разделение фаз [77, 83] и эффекты памяти [89]. Среди новых эффектов, обнаруженных при замещении, — образование гигантских поляронов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ при очень малых концентрациях щелочноземельного элемента ($x \sim 0,002$) [84].

Одним из ярких свойств РЗМ-кобальтитов с двухвалентным замещением является их тенденция к ферромагнитному упорядочению, тем большая, чем выше концентрация щелочноземельного элемента. Ферромагнитная фаза при этом является также и проводящей. Например, фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ при низких температурах включает в себя спин-стекольное ($x < 0,18$) и ферромагнитное металлическое ($x > 0,5$) состояния, а также состояние кластерного спинового стекла [90]. Аналогичный переход в ферромагнитное металлическое состояние при замещении РЗМ-элемента наблюдается и для манганитов, однако в них он сопровождается структурным переходом, который отсутствует в кобальтатах.

Щелочноземельное замещение формально приводит к возникновению ионов Co^{4+} . Ион Co^{4+} в высшем валентном состоянии, как и подобные ему ионы Cu^{3+} , Ni^{3+} и Fe^{4+} с высшей валентностью, имеет основное состояние, определяемое малой или даже отрицательной энергией переноса заряда [91, 92]. В этом случае $p-d$ гибридизация может изменить порядок мультиплетов. Хорошим примером служат ВТСП-купраты, в которых в конфигурации d^8 HS-терм ${}^3\text{B}_{1g}$ имеет меньшую энергию, чем LS-терм ${}^1\text{A}_{1g}$, а в конфигурации d^9 L-термы имеют обратный порядок и синглет Жанга–Райса ${}^1\text{A}_{1g}$ обладает наименьшей энергией.

Для Co^{4+} в d^5 -конфигурации в атоме низший терм HS имеет спин $S = 5/2$, а IS — $S = 3/2$, LS — $S = 1/2$. Механизм стабилизации IS-состояния в результате

$p-d$ -гибридизации заключается в следующем [53]: кислородные орбитали, гибридизирующиеся с e_g -электронами d -иона, лежат по энергии выше, чем те, которые гибридируются с t_{2g} -электронами, на величину энергии $2(t_{pp\sigma} - t_{pp\pi})$. Здесь $t_{pp\sigma}$ и $t_{pp\pi}$ обозначают интегралы перескока кислород–кислород для $p\sigma$ - и $p\pi$ -орбиталей. Поэтому кислородная дырка с e_g -симметрией имеет энергию ниже, чем дырка с t_{2g} -симметрией, примерно на 1,5–2,0 эВ [93]. Кроме того, параметр гибридизации $t_{pp\sigma}$ примерно вдвое больше, чем $t_{pp\pi}$. Обе эти причины и приводят к стабилизации IS-терма [53].

Поскольку в недопированном LaCoO_3 основное LS-состояние близко по энергии к HS (в сценарии LS–HS) или к обоим IS- и HS-термам (в двухстадийной модели), то локальное расширение решётки при замещении меньшего иона La^{3+} бóльшим ионом Sr^{2+} уменьшает кристаллическое поле и стабилизирует парамагнитное состояние в любом из сценариев. Появление магнитных центров наблюдается методом нейтронного рассеяния уже при допировании стронцием с концентрацией $x = 0,002$ [84]. Поведение электрической проводимости и термо-э.д.с. в допированных электронами и дырками кобальтитах LnCoO_3 авторам [94] удалось объяснить на основе представлений о термически стабильных поляронах, состоящих из ионов Co в IS-состоянии, обладающих высоким спином и движущихся в слабопроводящей LS-или LS–HS-матрице.

Исследования ядерного магнитного резонанса [95] и нейтронного рассеяния [77] также указывают на сосуществование в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ферромагнитных и неферромагнитных нанодоменов, обусловленное тенденцией к разделению фаз. Это явление хорошо известно в магнитных полупроводниках [96]. Обогащённые дырками микродомены (ферроны) обладают, помимо склонности к установлению ферромагнитного порядка, более высокой проводимостью. Увеличение размеров ферромагнитных кластеров с возрастанием концентрации замещения или под воздействием магнитного поля при достижении порога перколяции проявляется в виде перехода диэлектрик–металл. Этот механизм является причиной необыкновенно высокого магнетосопротивления магнитного полупроводника EuO , а также, по-видимому, играет важную роль в рассматриваемых РЗМ-кобальтитах.

Эксперименты, проведённые в [76], показали, наряду с наличием ферромагнитных корреляций, наличие в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ также более слабых антиферромагнитных корреляций. Присутствие антиферромагнитной компоненты в обменных взаимодействиях обуславливает реализацию антиферромагнитного упорядочения при низких температурах [97]. Таким образом, РЗМ-кобальтиты со щелочноземельным замещением представляют собой яркий пример систем с конкурирующими обменными взаимодействиями разного знака.

Явление зарядового упорядочения обычно наблюдается в перовскитоподобных оксидах переходных металлов в тех случаях, когда относительная концентрация двухвалентного замещающего элемента, а значит и концентрация вводимых дырок, принимает целые значения. Это явление хорошо известно в купратах и манганитах, например в $\text{La}_{15/8}\text{Ba}_{1/8}\text{CuO}_4$ [98] или $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ [99]. В стехиометрических соединениях LnCoO_3 отсутствуют предпосылки к зарядовому упорядочению, поскольку все ионы кобальта имеют одинаковую валентность и занимают одинаковые кристалло-

графические позиции. Однако в замещённых системах $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ существует тенденция к упорядочению не только разновалентных катионов, но и кислородных вакансий. Так, ближний порядок в расположении кислородных вакансий обнаружен, например, для нестехиометрического соединения $\text{Ho}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}$ [100].

В целом, можно сделать вывод о том, что щелочно-земельное замещение в перовскитных кобальтитах при низких концентрациях приводит к образованию магнитных поляронов, а при высоких концентрациях — к образованию ферромагнитно-упорядоченных кластеров и фазовому расслоению [101]. В определённой области концентраций конкуренция обменных взаимодействий с разным знаком может также приводить к возникновению фазы спинового стекла. При этом границы температурных областей существования различных фаз сильно зависят от ионного радиуса как лантаноида Ln , так и щелочноземельного элемента M .

2.4. Ферромагнетизм наноразмерных кобальтитов

Как обсуждалось в разделах 2.1–2.3, объёмные образцы LaCoO_3 , как правило, не обладают дальним магнитным порядком. Причина этого заключается в немагнитном низкоспиновом состоянии ионов Co^{3+} . Тем более удивительным оказалось обнаружение ферромагнитного упорядочения в наночастицах [102] и эпитаксиальных плёнках [103] LaCoO_3 . Также обнаружилось, что в отдельных случаях тенденцию к ферромагнетизму проявляют как поликристаллические, так и монокристаллические объёмные образцы [104, 105]. Температура магнитного упорядочения во всех случаях составляет примерно 85 К. Широкий магнитный переход и поведение магнитной восприимчивости при этом характерны скорее не для обычного ферромагнетика, а для кластерного стекла.

Вопрос о природе ферромагнетизма в наноразмерных материалах вызвал противоречивые мнения. Так как спонтанный магнитный момент оказался сильно зависимым от морфологии поверхности и отношения площади поверхности к объёму наночастиц, в [106] было высказано предположение о так называемом поверхностном ферромагнетизме. В рамках этого предположения за магнитный порядок ответственны только ионы кобальта, находящиеся на поверхности наночастицы (плёнки). Магнитный момент таких ионов обусловлен нарушением их координации.

Однако исследования ферромагнетизма, наведённого напряжением растяжения в эпитаксиальных плёнках [103], показали, что магнитный момент плёнок возрастает с увеличением их толщины, следовательно, магнитоупорядоченное состояние не ограничено только одной поверхностью плёнки.

Ещё одна интерпретация ферромагнетизма в LaCoO_3 , согласно которой происходит формирование магнитных экситонов вблизи кислородных вакансий, предложена в [107].

Таким образом, природа ферромагнетизма в наночастицах и плёнках LaCoO_3 остается предметом дискуссий. В недавней работе [108] методом рентгеновской спектроскопии показано, что эпитаксиальные плёнки LaCoO_3 , в отличие от поликристаллических плёнок, не переходят в немагнитное состояние при низких температурах, т.е. спиновое состояние ионов кобальта в них "заморожено". Причину этого авторы [109], выполнившие структурные и магнитные исследования наночастиц

различного размера под давлением, в свою очередь, видят в изменении спинового состояния ионов Co^{3+} . Как показали эти исследования, в случае малых размеров частиц существенно увеличивается объём элементарной ячейки и длина связей $\text{Co}-\text{O}$. Соответствующее уменьшение кристаллического поля приводит к наведению спина на ионах Co^{3+} , а ферромагнитный обмен даёт состояние кластерного спинового стекла. Яркое выражение подавление ферромагнетизма гидростатическим давлением подтверждает эту точку зрения.

3. Особенности квазидвумерных и квазиодномерных кобальтитов

3.1. Спиновые и орбитальные состояния слоистых систем $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

Примером систем, в которых взаимное влияние спиновых, орбитальных и зарядовых степеней свободы проявляется наиболее сильно, могут служить слоистые кобальтиты — структурные аналоги сверхпроводящих купратов. Основным структурным элементом слоистых кобальтитов, как и купратов, является CoO_2 -плоскость, что позволяет отнести эти соединения к низкоразмерным системам, проявляющим большое разнообразие фаз. Например, соединение $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{2n+1}\text{Cl}_n$ является диэлектриком, сопротивление которого уменьшается с возрастанием числа CoO_2 -слоёв n [110], а $\text{Sr}_2\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_6$ [111] — антиферромагнитным диэлектриком, тогда как $\text{Sr}_2\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_7$ — полупроводник со спин-стекловым магнитным упорядочением и выраженными ферромагнитными корреляциями [112]. Особый интерес вызывают соединения со структурой K_2NiF_4 . Обладающие этой структурой купраты, манганиты и никелаты демонстрируют спиновое и зарядовое упорядочения в виде страйп-структур, тогда как в рутенатах проявляется экзотическая сверхпроводимость [10]. Кобальтоксидное соединение Sr_2CoO_4 является ферромагнетиком с относительно высокой температурой Кюри [113].

Сейчас большой интерес, благодаря своей богатой фазовой диаграмме, вызывают слоистые кобальтоксидные соединения с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [114]. Замечательным является тот факт, что, как и в сверхпроводящих купратах на основе La_2CuO_4 , стехиометрические соединения ряда $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ проявляют диэлектрические свойства, но в случае допирования в купратах может быть реализована сверхпроводимость, а в кобальтитах — ПМД и гигантское магнетосопротивление. При этом транспортные свойства тесно связаны с магнитным порядком. Соединения $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ привлекательны ещё и тем, что концентрация и знак носителей заряда в них легко регулируются посредством изменения содержания кислорода. При $\delta = 0,5$ все ионы кобальта находятся в состоянии Co^{3+} . Варьирование содержания кислорода позволяет осуществить допирование плоскостей CoO_2 либо электронами (состояния Co^{2+}), либо дырками (состояния Co^{4+}). Помимо регулирования степени заполнения зоны носителями заряда, можно изменять также её ширину, используя редкоземельные элементы с различными ионными радиусами.

Таким образом, слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ представляют собой модельные соединения для изучения взаимного влияния спин-орбитального вырождения

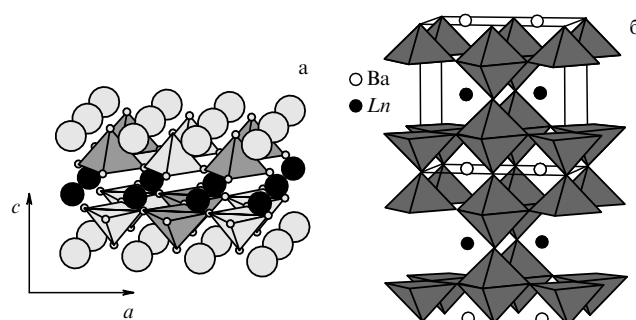


Рис. 10. Кристаллическая структура слоистых кобальтитов (а) $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ [115] и (б) $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [116].

и кинетических, а также термоэлектрических свойств в сильнокоррелированных электронных системах.

Кристаллическая структура слоистых кобальтитов имеет тот же тип, что и у купратов YBaFeCuO_5 , и представляет собой последовательность слоёв $[\text{CoO}_2] - [\text{BaO}] - [\text{CoO}_2] - [\text{LnO}_8]$, расположенных вдоль оси (001). Когда концентрация кислородных вакансий в слоях $[\text{LnO}_8]$ максимальна ($\delta = 0$), каждый из ионов кобальта находится внутри пирамиды с квадратным основанием, образованной пятью ионами кислорода (рис. 10а) [115]. При этом реализуется состояние смешанной валентности с соотношением $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+}$, равным 1 : 1. Если $\delta > 0$, то часть ионов кобальта оказывается не в пирамидальном, а в октаэдрическом окружении и при $\delta = 0,5$ ряды пирамид и октаэдров чередуются (рис. 10б) [116]. При максимальном значении $\delta = 1$ ионы Co^{3+} и Co^{4+} представлены в равном соотношении. Для изучения зарядового и орбитального упорядочения наибольший интерес представляет сопоставление двух ситуаций: 1) $\delta = 0$ — реализуется состояние смешанной валентности, но окружение всех ионов кобальта имеет пятикратную координацию; 2) $\delta = 0,5$ — все ионы кобальта имеют одинаковую валентность, равную трём, но находятся в различном кристаллографическом окружении.

Кислородные октаэдры в слоистых кобальтитах, в отличие от таковых в LaCoO_3 , сильно искажены. То же можно сказать и о кислородных пирамидах. Поэтому вопрос о спиновом состоянии ионов кобальта здесь является ещё более сложным. Кристаллическое поле, создаваемое пирамидальным комплексом, более слабое, поэтому ион переходного металла в пирамидальном окружении будет иметь тенденцию к ненулевому спиновому состоянию. В [117] подробно рассмотрена эволюция спинового состояния иона переходного металла в пирамидальном окружении и показано, что в зависимости от характера и степени искажения лигандного комплекса основным может быть как HS-состояние, так и IS-состояние. Расчёт электронных уровней пирамидально окружённого Co^{3+} , проведённый в [118], дал в качестве возможного основного состояния только HS-состояние, тогда как по мнению авторов теоретической работы [119], напротив, устойчивым будет IS-состояние. Последовательный расчёт электронной структуры ионов кобальта с учётом спин-орбитального взаимодействия, ковалентности и сильных электронных корреляций пока не проведён, выводы экспериментальных работ относительно этого также расходятся.

Для семейства слоистых кобальтитов зарядовое упорядочение представляет собой типичное явление.

Зарядовое упорядочение наблюдается даже в материалах, имеющих только один тип кристаллографических позиций для иона переходного металла. Например, в слоистых перовскитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) зафиксированы два структурных перехода: при $T_N \approx 340$ К и $T_{\text{CO}} \approx 210$ К [120, 121]. Первый структурный переход связан с установлением дальнего антиферромагнитного порядка, а второй — с зарядовым упорядочением. Наличие зарядового упорядочения непосредственно установлено по наличию добавочного сверхструктурного пика в спектрах нейтронной и электронной дифракции. Косвенное свидетельство реализации этого явления получено также из данных дифференциального термического анализа и проводимости. Зарядовое упорядочение в соединениях $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ приводит к удвоению элементарной ячейки и выражается в том, что пирамидальные комплексы, окружающие ионы Co^{3+} , имеют меньший размер, чем в случае Co^{2+} . Магнитный момент разновалентных ионов неодинаков, разность намагниченностей насыщения, соответствующих разным состояниям, составляет $1 \mu_B$.

Гораздо более разнообразную палитру явлений можно наблюдать в соединениях $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, демонстрирующих множество фаз в зависимости от сорта редкоземельного элемента и концентрации кислородных вакансий δ . Среди явлений, наблюдаемых в этих материалах, выделяются необычный магнитный переход между антиферромагнитным (АФМ) и ферромагнитным (ФМ) состояниями при $T_M \approx 220\text{--}270$ К, переход металл–диэлектрик при $T_{\text{MI}} \approx 310\text{--}360$ К, гигантское магнетосопротивление в окрестности T_M и аномальные искажения кристаллической решётки в окрестности T_{MI} [122–126]. Основным магнитным состоянием этих материалов является состояние с АФМ-упорядочением, которое и реализуется при низких температурах. Однако по мере увеличения температуры в системе возникает ферромагнетизм, существующий лишь в ограниченной температурной области.

Соответствующая температурная зависимость намагниченности является весьма необычной и имеет пик вблизи $T = T_M$ (рис. 11) [127–129]. В работах [86, 129] на примере высококачественного монокристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ также обнаружено, что магнитное поведение этого материала имеет ярко выраженный анизотропный изинговский характер, под действием магнитного поля происходит переключение из АФМ-состояния в ФМ-состояние, сопровождающееся появлением гигантского магнетосопротивления. Предложенное авторами этих работ объяснение совокупности экспериментальных данных основывается на спиновом и орбитальном упорядочении ионов Co^{3+} . По мнению авторов [129], в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ реализуется структура в виде плоскостей с ионами Co^{3+} в различном спиновом состоянии. Положения ионов кобальта неэквивалентны вследствие упорядочения ионов кислорода в виде чередующихся пустых и заполненных цепочек. При этом октаэдрически окружённые ионы Co^{3+} являются немагнитными, а окружённые пирамидально обладают магнитным моментом (рис. 12). Авторы [129] предполагают, что ионы Co^{3+} в пирамидальном окружении находятся в IS-состоянии. При этом их магнитные моменты ориентированы вдоль кислородных цепочек. При низких температурах взаимодействие между плоскостями через ионы Co^{3+} в LS-состоянии является слабым и имеет антиферромагнит-

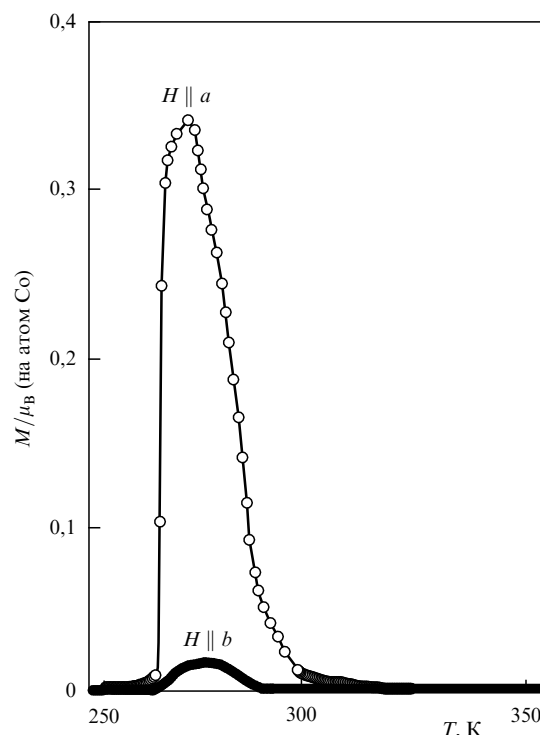


Рис. 11. Температурная зависимость анизотропной намагниченности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [86].

ный характер. С возрастанием температуры часть ионов Co^{3+} из ранее немагнитных плоскостей приобретает магнитный момент и включение обычного косвенного обменного взаимодействия упорядочивает плоскости ферромагнитно. Механизм гигантского магнетосопротивления при этом заключается в переориентации слабо связанных между собой магнитоупорядоченных слоёв, что влияет на зарядовый транспорт. Слоистые кобальтиты $\text{Ln}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5,5}$ являются узкощелевыми диэлектриками, в которых формирование носителей заряда происходит посредством образования пар $\text{Co}^{3+}\text{--Co}^{4+}$. Энергия этих возбуждений зависит от магнитного порядка. Действительно, в низкоспиновом $\text{Co}\text{--O}$ -слое каждое термически возбуждённое состояние сильно связано с двумя соседними магнитоупорядоченными слоями, соединяя их ферромагнитным "мостиком". Относительное магнитное упорядочение слоёв может значительно изменять ширину диэлектрической щели. Приложенное магнитное поле упорядочивает слои ферромагнитно и уменьшает щель, что приводит к резкому увеличению числа носителей и возрастанию проводимости.

Эксперименты по нейтронному рассеянию в сочетании с групповым теоретическим анализом, выполненные в [128] для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, показали, что, по-видимому, реальная ситуация является более сложной, чем предполагали авторы более ранних работ [86, 129]. В частности, установлено наличие неэквивалентных позиций даже внутри октаэдрической и пирамидальной подрешёток. Образование сверхструктур приводит также к более сложному сценарию магнитного упорядочения. Спонтанный магнитный момент, по мнению авторов [128], возникает в октаэдрической подрешётке с шахматным чередованием ионов Co^{3+} в LS- и IS-состояниях. Движущей силой магнитного фазового перехода является

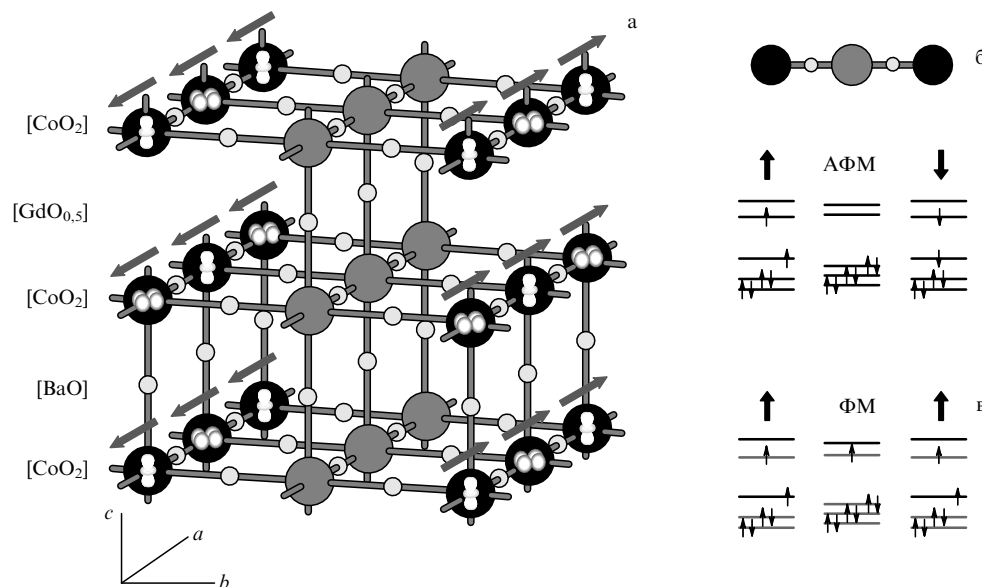


Рис. 12. Кристаллическая и магнитная структура $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. (а, б) АФМ-упорядочение при чередовании ионов Co^{3+} в IS- и LS-состояниях, (в) переключение в ФМ-состояние при наличии иона Co^{2+} [86].

термическое возбуждение магнитного момента на диамагнитных ионах Co. При низких температурах эти возбуждения приводят к магнитным фрустрациям, которые, по-видимому, провоцируют возникновение двух разных типов антиферромагнитного порядка и фазовое расслоение по спину [130].

Благодаря возможности регулирования степени допирования носителями с противоположным знаком, в слоистых кобальтатах можно наблюдать концентрационный переход металл–диэлектрик. Интересный и необычный механизм спиновой блокады, описывающий переход от прыжковой проводимости к зонной для РЗМ-кобальтитов, предложен в [131]. Известно, что содержание кислородных вакансий критическим образом влияет на транспортные и термоэлектрические свойства слоистых кобальтитов. Яркое выраженный ПМД наблюдается для соединений с $x \approx 0,5$. Низкотемпературное сопротивление имеет прыжковый моттовский характер в широкой области значений $0 \leq x \leq 0,7$, что позволяет рассматривать процесс переноса как прыжки локализованных электронов (Co^{2+}) или дырок (Co^{4+}). Механизм спиновой блокады, схематично представленный на рис. 13, указывает на то обстоятельство, что процессы переноса электронов и переноса дырок по матрице ионов кобальта в различном спиновом состоянии происходят по-разному. Почти локализованные t_{2g} -дырки могут передвигаться вдоль матрицы из ионов кобальта в LS-состоянии (рис. 13а), но характер проводимости будет прыжковым, что и наблюдается при низких температурах. Перескоки электронов при этом запрещены (рис. 13б), так как они вынужденно изменяют спиновое состояние ионов кобальта, обменивающихся электроном, от низкоспинового до "неправильного" высокоспинового. При более высоких температурах, когда большинство ионов кобальта переходит в состояние с ненулевым спином, переход электронов "разрешен" (рис. 13в). Соответствующая им зона является более широкой, и проводимость уже не носит прыжкового характера. Резкая асимметрия проводимости при допировании электронами и дырками соединений $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и

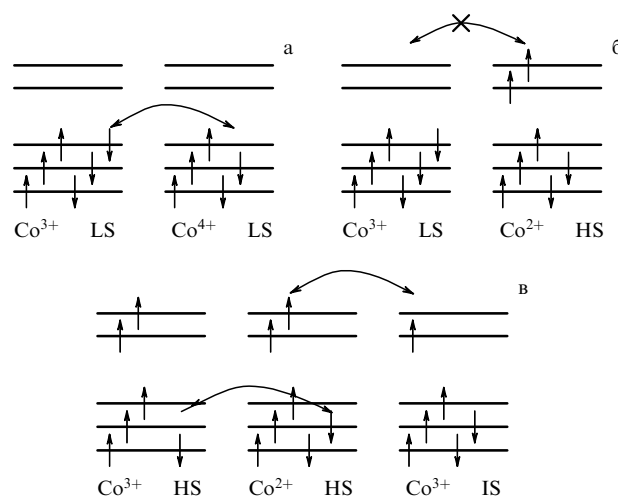


Рис. 13. Схема процесса дырочного (а) и электронного (б, в) перескока по матрице из ионов Co^{3+} в различных спиновых состояниях (механизм "спиновой блокады" проводимости) [131].

$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [16, 132] свидетельствует в пользу этой гипотезы.

Характерной особенностью кобальтитов, выделяющей их из ряда других оксидов переходных металлов, является большая аномальная термо-э.д.с. Так, хотя слоистые кобальтиты $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в основном привлекают к себе внимание благодаря сверхпроводящим свойствам, базовое соединение Na_xCoO_2 известно именно благодаря своим термоэлектрическим свойствам [133]. Было обнаружено, что при $x = 0,6$ соединение Na_xCoO_2 обладает одновременно металлической проводимостью, низкой теплопроводностью и высокой термо-э.д.с. Совокупность этих свойств позволяет рассматривать Na_xCoO_2 как эффективный материал для термоэлектрического охлаждения. Высокой термо-э.д.с. обладает также $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [80, 90]. Аномальное поведение коэффициента Зеебека для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ выражается в его разной и немонотонной температурной

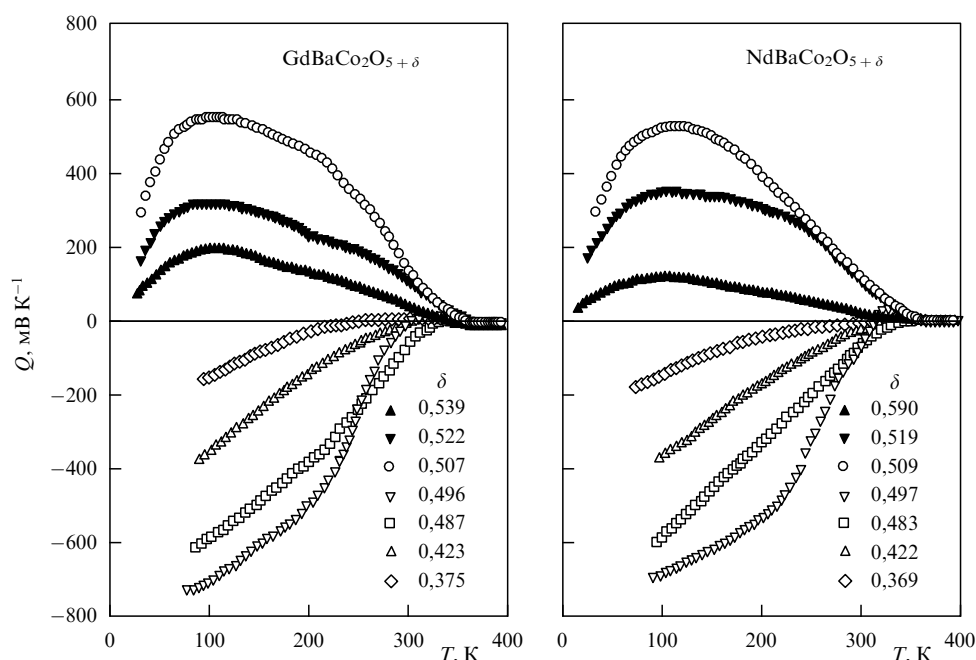


Рис. 14. Температурные зависимости коэффициента Зеебека монокристаллов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [16].

зависимости при различных концентрациях (рис. 14) [16]. В кобальтитах термо-э.д.с. претерпевает резкие изменения в окрестности температуры перехода металл–диэлектрик. В высокопроводящей фазе термо-э.д.с. мала и отрицательна, что указывает на электронный характер переноса заряда. В диэлектрической области термо-э.д.с. становится максимальной при $\delta \approx 0,5$ и заметно уменьшается при допировании как дырками, так и электронами, в противовес асимметричному поведению сопротивления. Такое поведение термо-э.д.с. не характерно для обычных полупроводников. Термодинамический анализ, проведенный в [16], показывает, что в кобальтоксидных соединениях определяющим является энтропийный вклад в термо-э.д.с. При этом высокие значения энтропии обусловлены спиновой и орбитальной неустойчивостью магнитных ионов кобальта, тесно связанной с решёточными и зарядовыми степенями свободы.

3.2. Взаимосвязь орбитального упорядочения с магнитными и электронными переходами в слоистой системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$

В ряду кобальтоксидных материалов существуют соединения, являющиеся структурными аналогами сверхпроводящих купратов. Это кобальтиты с общей формулой Ln_2CoO_4 . По сравнению с псевдокубическими кобальтитами LnCoO_3 этот класс материалов гораздо менее изучен.

Кристаллическая структура Ln_2CoO_4 имеет тип K_2NiF_4 и представляет собой чередующиеся слои перовскита LnCoO_3 и каменной соли LnO . Ионы кобальта в стехиометрических соединениях этого ряда являются двухвалентными и имеют электронную конфигурацию d^7 .

Соединение La_2CoO_4 обладает необычными магнитными свойствами. При низких температурах — это АФМ-диэлектрик ($T_N = 228$ К) [134]. При температуре $T_2 = 103$ К происходит магнитный переход в другую, также антиферромагнитную, фазу. Этот магнитный переход, кроме того, сопровождается структурным пере-

ходом из ромбической фазы в тетрагональную. Поведение намагниченности La_2CoO_4 демонстрирует чётко выраженную анизотропию. Согласно данным нейтронной дифракции [134], полученным для монокристаллического образца $\text{La}_2\text{CoO}_{4,15}$, при температурах, меньших 227 К, в соединении наблюдается дальний магнитный порядок, а при температуре около 103 К происходит вращение спинов в базисной плоскости и переход в новую антиферромагнитную фазу. Это магнитное превращение связано со структурным фазовым переходом первого рода из высокотемпературной орторомбической фазы в низкотемпературную тетрагональную фазу.

Необычные превращения происходят в La_2CoO_4 при замещении лантана стронцием. Соединение $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ демонстрирует концентрационный спиновый переход, сопровождающийся сложным магнитным и электронным поведением [135]. Фотоэмиссионные спектры [136] и транспортные данные [137] указывают на существование в этой системе ПМД в окрестности $x = 0,2$. Более того, этому переходу сопутствует магнитный переход из немагнитного состояния в ферромагнитное. С целью прояснить природу спинового перехода в допированных кобальтитах в [138] был выполнен расчёт электронной структуры перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ в области концентраций $0 < x < 1$, который показал, что основное состояние ионов кобальта изменяется от LS ($t_{2g}^{6-x}e_g^0$) при низких концентрациях допирования, $x < 0,25$, до IS ($t_{2g}^5e_g^{1-x}$) при $0,25 \leq x \leq 0,41$. По мере возрастания x , начиная с $x = 0,41$, ионы кобальта переходят в HS-состояние ($t_{2g}^4e_g^{2-x}$) и все оказываются в этом состоянии при $x = 1$. При $x \geq 0,25$ спины упорядочиваются ферромагнитно.

Такие своеобразные магнитные свойства не являются уникальной особенностью изотропного перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, они также наблюдаются в слоистом соединении $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$. Результаты исследований ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в нулевом поле [139] показали, что магнитное состояние этого материала изменяется скачком от АФМ-состояния до ФМ-состоя-

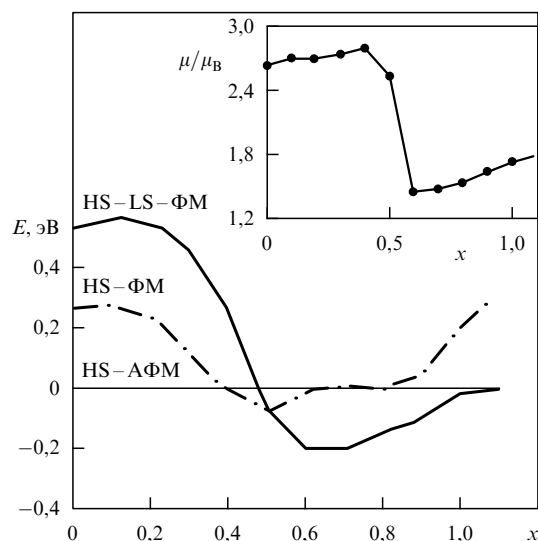


Рис. 15. Зависимость относительных энергий спиновых состояний ионов кобальта в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ [143]. На вставке приведена экспериментальная зависимость магнитного момента на удвоенную элементарную ячейку.

ния при $x \geq 0,6$. Эффективный магнитный момент медленно уменьшается при возрастании x , начиная с $x \sim 0,5$ [140], и испытывает резкое падение при $x \sim 0,7$. Процесс сопровождается значительным уменьшением электрического сопротивления. Эти экспериментальные данные позволили авторам [140] выдвинуть предположение о переходе ионов Co^{3+} из HS-состояния в LS-состояние при $x \sim 0,7$. Однако, согласно данным нейтронной дифракции [141], при низких температурах ионы кобальта в LaSrCoO_4 находятся в LS- и HS-состояниях в соотношении 1 : 1. Это также подтверждается спектрами оптической проводимости [142].

Расчёт зонной структуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, выполненный в [143] методом Хартри–Фока в широкой области концентраций, $0 < x < 1,1$, позволил воспроизвести экспериментальную зависимость магнитного момента. Результаты теоретического расчёта дали при $0 < x < 0,39$ АФМ-упорядоченное HS-состояние ($t_{2g}^{5-x}e_g^2$) и ферромагнитное HS-состояние ($t_{2g}^5e_g^{2-x}$) при $0,39 \leq x < 0,52$. При $0,52 \leq x < 1,1$ реализуется ферромагнитное HS–LS-упорядоченное состояние. Таким образом, в рассмотренной области концентраций происходят два спиновых перехода. Относительные энергии полученных состояний приведены на рис. 15 [143], где виден каскад спиновых кроссоверов в области концентраций 0,39–0,52. Зонные расчёты [143] показали наличие сильной O-2p–Co-3d-гибридизации и кроме магнитных свойств качественно воспроизвели также и ПМД, имеющий место при пересечении уровнем Ферми потолка валентной зоны. Согласно [143] это происходит в области концентраций $x \sim 0,3$.

3.3. Зарядовые, спиновые и орбитальные состояния ионов Co в квазиодномерных кристаллах $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Как видно из результатов, приведённых в разделе 3.2, понижение структурной размерности в оксидах кобальта приводит к появлению ряда новых магнитных и электронных свойств, обусловленных особенностями спинового, зарядового и орбитального упорядочений. Другим

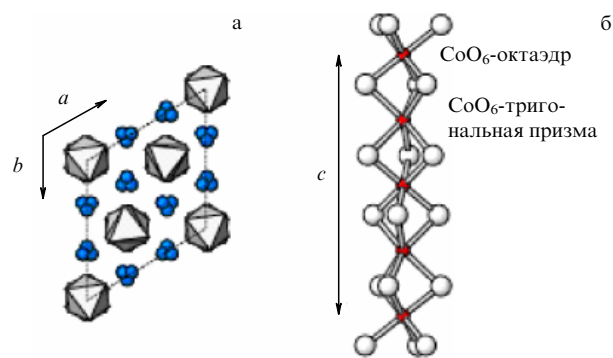


Рис. 16. (а) Проекция структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ на плоскость (001), показывающая треугольное упорядочение цепочек. (б) Цепочки ионов кобальта в октаэдрическом и призматическом окружении [144].

интересным представителем оксидов кобальта с низкой размерностью является квазиодномерный кобальтит $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Ромбоэдрическая кристаллическая структура этого соединения образована цепочками CoO_6 , вытянутыми вдоль оси c соответствующей гексагональной ячейки. Каждая цепочка представляет собой последовательность чередующихся CoO_6 -октаэдров и тригональных CoO_6 -призм (рис. 16) [144]. По данным нейтронной дифракции внутри цепочек преобладает ферромагнитное обменное взаимодействие (в направлении оси c), а между цепочками — антиферромагнитное (в плоскости ab) [145]. Магнитный момент цепочки равен $4,8 \mu_B$, температура спинового замораживания $T = 7$ К. Температура антиферромагнитного упорядочения $T_N = 25$ К [146]. При низких температурах соединение испытывает индуцируемый магнитным полем переход из ферромагнитного состояния в ферромагнитное [146, 147].

Расстояния между ионами кобальта внутри цепочек составляют $2,9 \text{ \AA}$, что намного меньше расстояния между цепочками, равного $5,3 \text{ \AA}$. Благодаря этому обменные взаимодействия внутри цепочек намного сильнее, чем между ними. Следовательно, магнетизм в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ можно описать на основе рассмотрения изинговской треугольной решётки, в которой магнитный момент каждой цепочки играет роль одного спина. Антиферромагнитный обмен между цепочками приводит к фрустрации магнитного упорядочения, что проявляется в крайне необычном ступенчатом поведении кривых намагничивания этих соединений. Типичные кривые приведены на рис. 17а [144]. Как видно из рис. 17а, на кривой намагничивания наблюдается ряд ступенек. Авторы [144] связывают их с наличием различных магнитных сверхструктур, схематично показанных на рис. 17б. Если условно принять момент одной цепочки за единицу, то магнитный момент Co_3 -треугольника может быть равен -1 , $+1$ или $+3$, как показано на вставке к рис. 17б. Под действием приложенного магнитного поля происходит переворот части цепочек, вызывающий изменение в двумерном упорядоченном массиве треугольников. Соотношения намагниченностей этих сверхструктур соответствуют высоте ступенек на кривой $M(H)$ при $T = 2$ К. Несмотря на очень хорошее качественное согласие поведения кривой намагничивания с предложенной моделью, необычные магнитные свойства $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ могут быть объяснены также на

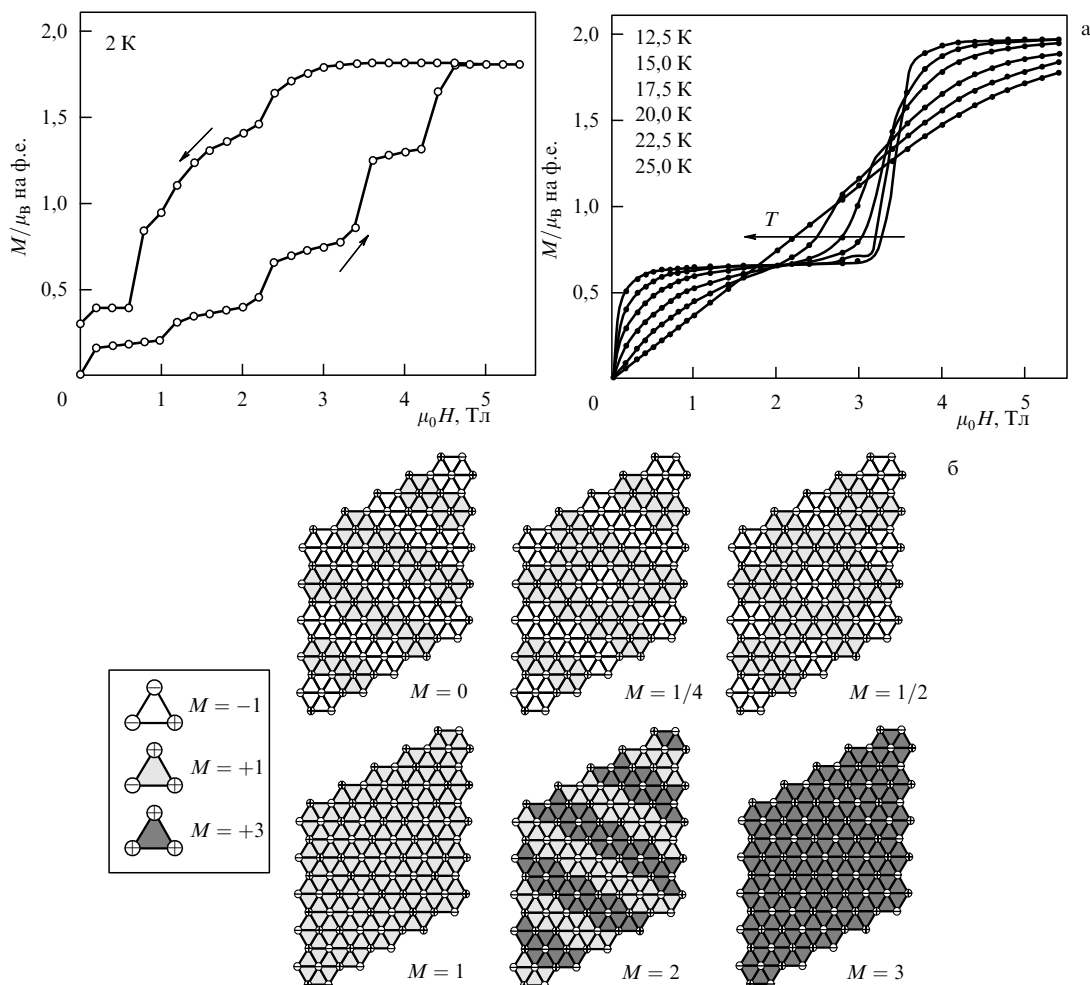


Рис. 17. (а) Кривые намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (μ_0 — магнитная постоянная, H — напряжённость магнитного поля). (б) Модели магнитных структур $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [144].

основе альтернативных моделей. Как отмечено в [148], аналогичные ступени на кривых намагничивания имеют место для структур с магнитными кластерами (Mn_{12} , Fe_8 и т.п.) и соответствуют туннелированию макроспинов, отвечающих этим кластерам [149].

Современные данные по нейтронной дифракции показали, что в действительности магнитная структура $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ существенно сложнее, чем структура, соответствующая ферромагнитному упорядочению в треугольной решётке. Магнитная структура $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ представляет собой продольную (вдоль оси c) синусоидально модулированную структуру с очень большим периодом [150]. Авторы [150] подчёркивают необходимость учёта трёхмерного геликоидального характера взаимодействий и сочетания ближнего и дальнего магнитных порядков.

Как и для других кобальтитов, для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ остро стоит вопрос о спиновом состоянии ионов кобальта. На основе расчётов методом функционала плотности в [151] утверждается, что октаэдрические позиции Co_{oct} заняты ионами Co^{4+} в LS-состоянии, а тригональные позиции Co_{trig} — HS-ионами Co^{2+} . Однако согласно другим экспериментальным и теоретическим работам все ионы кобальта трёхвалентны, причём Co_{oct} находится в LS-состоянии, а Co_{trig} — в HS-состоянии [152–154].

В вопросе о природе изинговского магнетизма в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ тоже нет окончательной ясности. Так, в [155,

156] это явление обсуждается с двух разных позиций. Согласно [155] основным термом для иона кобальта в призматическом окружении является магнитно неактивное орбитальное состояние d_0 , а согласно [156] ниже по энергии лежит активная d_2 -орбиталь. В работе [156] на основе экспериментов по рентгеновской спектроскопии и магнитному круговому дихроизму показано, что валентность всех ионов кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ равна +3, спиновое состояние ионов соответствует результатам [152–154]. У Co_{trig} обнаружен аномально большой орбитальный момент $1,7\mu_B$, который авторы [73] связывают с двойным заполнением d_2 -орбитали. Детальный анализ спектральных линий совместно с учётом магнитокристаллической анизотропии указывает на невозможность существования орбитально неактивного d_0 -состояния в качестве основного. Это, в свою очередь, означает, что при расчёте зонной структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ необходим учёт спин-орбитального взаимодействия.

4. Слоистые кобальтиты $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с треугольной решёткой

4.1. Кристаллическая структура и фазовая диаграмма

Как уже упоминалось выше, интерес к слоистым кобальтитам Na_xCoO_2 возник благодаря высоким значениям термо-э.д.с. [133]. Однако по-настоящему "горячим"

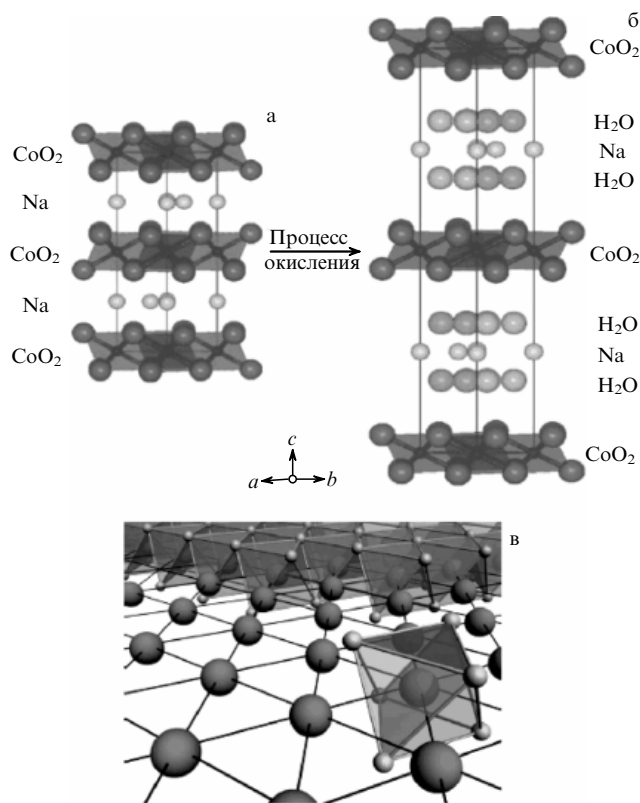


Рис. 18. (а) Кристаллическая структура Na_xCoO_2 . (б) Изменение этой структуры в процессе интеркалирования водой [12]. (в) CoO_2 -слой, в котором большие сферы соответствуют Co, а малые — O.

объектом исследований такие кобальтиты стали через несколько лет, после открытия необычной сверхпроводимости в соединении $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [12]. Одна из причин возросшего интереса к слоистым кобальтитам на основе Na_xCoO_2 состоит в том, что систематические теоретические и экспериментальные исследования этой новой сверхпроводящей системы могут помочь сопоставить механизмы сверхпроводимости в кобальтитах и традиционных ВТСП на основе купратов. Кристаллическая структура базового соединения Na_xCoO_2 имеет квазидвумерный характер и состоит из электрически активных плоскостей CoO_2 . Эти плоскости разделены слоями Na, играющими роль зарядовых резервуаров (рис. 18) [12, 157]. Ионы кобальта формируют треугольную решётку. Например, $\text{Na}_{0.61}\text{CoO}_2$ кристаллизуется при $T \approx 12$ К в гексагональной структуре (группа $P6_3/mmc$) с параметрами решётки $a = 2,83176$ Å и $c = 10,84312$ Å [158]. Кислород размещается в высокосимметричной позиции 2d (1/3, 2/3, 3/4), расстояние Co—O составляет 1,9072(4) Å. При интеркалировании водой молекулы H_2O располагаются по соседству с ионами Na, приводя при этом к возрастанию параметра решётки c , т.е. к эффективному увеличению квазидвумерности.

Как и в случае купратов, фазовая диаграмма $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ включает в себя несколько конкурирующих электронных фаз и отличается сложностью и разнообразием (рис. 19). Существенное влияние на физические свойства оказывает как дефицит ионов натрия x , так и степень гидрирования y . Помимо сверхпроводящего состояния, возникающего при интеркалировании

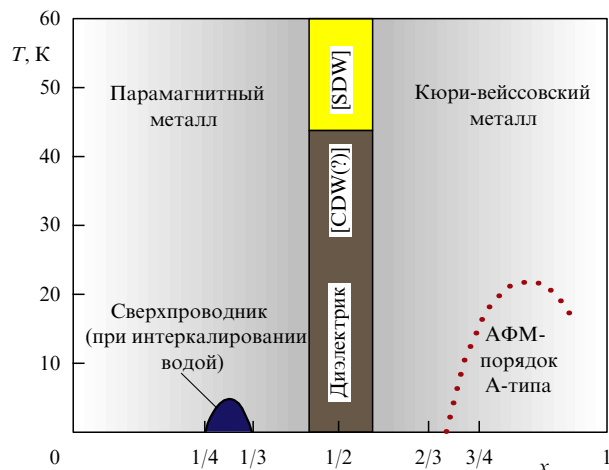


Рис. 19. Фазовая диаграмма $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. (CDW — волна зарядовой плотности, SDW — волна спиновой плотности.)

водой, в фазовой диаграмме присутствуют состояния с магнитным и зарядовым упорядочением, а также несколько структурно различных фаз.

При низких температурах $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ является, судя по электрической проводимости, хорошим металлом во всей области концентраций, кроме окрестности точки $x = 1/2$, в которой реализуется диэлектрическое состояние [159]. При высоких температурах, $T > 300$ К, в слоистом кобальтите возникает ионная проводимость, связанная с подвижностью ионов Na.

Одно из первых систематических исследований магнитных свойств Na_xCoO_2 в зависимости от концентрации x было выполнено в [159]. В области малых концентраций, вплоть до $x = 1/2$, магнитное поведение Na_xCoO_2 носит обычный парамагнитный характер, однако магнитная восприимчивость вдвое превышает паулиевскую. В этой области концентраций реализуется сверхпроводящее состояние при $1/4 < x < 1/3$ [157, 160]. В дальнейшем, с возрастанием x , восприимчивость приобретает кюри-вейссовский характер с парамагнитной температурой Кюри, равной примерно 70 К. При $x > 2/3$ был обнаружен переход второго рода в упорядоченную фазу при $T \approx 22$ К [161]. Дальнейшие исследования с помощью мюонного и нейтронного рассеяния показали, что данная фаза соответствует дальнему АФМ-порядку А-типа, т.е. спины Co в плоскости упорядочены ферромагнитно с $J_{ab} = -6$ мэВ, а обмен вдоль оси c является антиферромагнитным, $J_c = 12$ мэВ [162–165]. Примечательно, что в этой же области концентраций наблюдается аномально высокая термо-э.д.с. [133, 166–168], которая подавляется магнитным полем [169]. Это может указывать на её энтропийный характер, связанный с перескоками сильнокоррелированных дырок.

4.2. Электронная структура

В противоположность ВТСП-купратам, в которых ион Cu^{2+} имеет конфигурацию $3d^9$, а дырка занимает единственную незаполненную e_g -орбиталь, кобальтиты являются существенно многоорбитальными системами. Электроны, отдаваемые ионами Na слою CoO_2 , понижают валентность кобальта от Co^{4+} ($3d^5$) до Co^{3+} ($3d^6$) при изменении x от 0 для CoO_2 до 1 для NaCoO_2 , являющегося зонным диэлектриком. Дырка на d-орби-

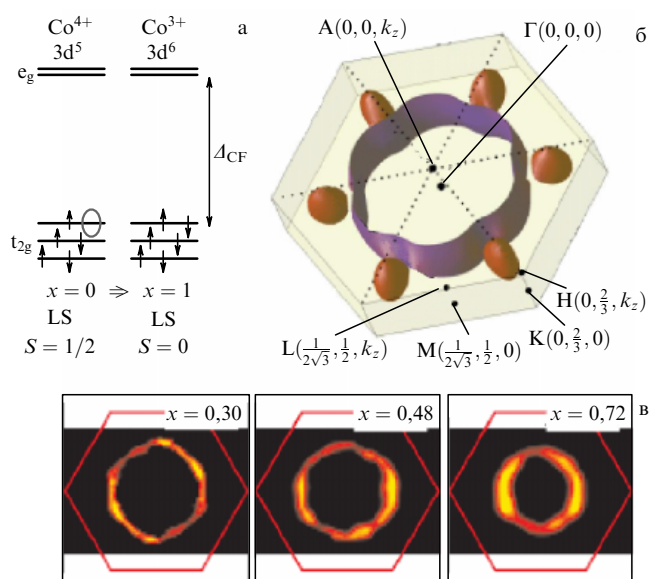


Рис. 20. (а) Схема энергетических уровней Co вблизи уровня Ферми и их заполнение при увеличении уровня допирования в случае низкоспиновой (LS) конфигурации для Na_xCoO_2 . Согласно зонным расчётам величина кристаллического поля Δ_{CF} равна 2 эВ [210]. (б) Ферми-поверхность $Na_{0.33}CoO_2$ в гексагональной зоне Бриллюэна, полученная из LDA-расчёта [184]. (в) Ферми-поверхность Na_xCoO_2 при различных концентрациях x , измеренная методом ARPES [175].

тали занимает один из t_{2g} -уровней, расположенных ниже e_g -уровней на величину $\Delta_{CF} \approx 2$ эВ [159] (рис. 20а). Вырождение t_{2g} -уровней частично снимается тригональным кристаллическим полем, которое расщепляет их на синглет a_{1g} и два нижележащих e'_g -уровня.

Исследование электронной структуры сверхпроводящих кобальтитов ставит ряд проблем, наиболее острой из которых является несоответствие первопринципных расчётов в рамках LDA с данными ARPES (фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением). Расчёты, основанные на LDA, дают при $x = 0,33$ большую поверхность Ферми в окрестности Γ -точки зоны Бриллюэна, связанную в основном с a_{1g} -состояниями, и шесть маленьких карманов преимущественно e'_g -характера в окрестности K-точек [157, 170–172] (рис. 20б). Однако, согласно данным ARPES, в широком диапазоне концентраций Na имеет место лишь одна дырочная поверхность Ферми, расположенная вокруг Γ -точки [173–179]. Зоны, вклад в которые дают e'_g -орбитали, лежат ниже и никогда не пересекают уровень Ферми.

Отсутствие e'_g -карманов является неожиданным и накладывает серьёзные ограничения на ряд предложенных моделей с нефононными механизмами сверхпроводимости, а также на магнитные свойства, связанные с условием нестинга [171, 180, 181]. Более того, измеренная квазичастичная ширина зоны примерно в два раза меньше, чем следующая из расчётов LDA. Такое значительное противоречие между результатами ARPES и LDA может быть разрешено одним из двух способов: включением в рассмотрение эффектов сильных электронных корреляций с выходом за рамки LDA или переосмыслением корректности результатов ARPES. Далее мы рассмотрим оба варианта.

Эффекты локального кулоновского отталкивания, рассмотренные на основе сочетания LDA с моделью Хаббарда (приближение локальной спиновой плотности (LSDA) и $LSDA + U$), действительно дают отсутствие маленьких карманов на поверхности Ферми [182]. Однако это приводит к полностью поляризованному ферромагнитному состоянию, расщеплённому по спину зонам и спин-поляризованной поверхности Ферми, вдвое большей по площади. Всё это противоречит экспериментальным данным. Попытка объяснения того, как сильные электронные корреляции приводят к орбитальной поляризации и сужению зоны, наблюдаемому с помощью ARPES, проведена в [183, 184]. Основываясь на модели t_{2g} -зон с дисперсией из LDA-расчётов и используя многозонное приближение Гутцвиллера [185–187], авторы [183, 184] получили, что при концентрациях $x > 0,2$ карманы на поверхности Ферми отсутствуют, так как сильное кулоновское отталкивание сдвигает e'_g -зону ниже уровня Ферми, приводя к орбитально поляризованному состоянию с единственной цилиндрической поверхностью Ферми с центром в Γ -точке.

С другой стороны, расчёты, основанные на многоорбитальной модели Хаббарда и DMFT, обнаружили, что карманы на поверхности Ферми должны быть даже больше, чем предсказывает LDA [189]. Противоречие между результатами двух теорий для сильнокоррелированных систем — теории среднего поля (приближение Гутцвиллера) и DMFT — разрешены в работе [190]. Было показано, что DMFT приводит к тому же результату, что и приближение Гутцвиллера, если изначально расщепление Δ_{ae} уровней a_{1g} и e'_g является положительным, т.е. e'_g -уровни расположены ниже по энергии. Отметим, что этот результат не зависит от величины хаббардовского отталкивания U и хундовского обмена J . Следовательно, знак Δ_{ae} является качественно важным. Подгонка дисперсии многоорбитальной модели сильной связи (пять d-орбиталей Co и три p-орбитали O) под LDA привела к значению $\Delta_{ae} = -200$ мэВ для $x = 0,3$ [171]. При проектировании LDA-расчётов на модель сильной связи для Co t_{2g} -орбиталей найдено $\Delta_{ae} = 53$ мэВ [184], а альтернативная процедура получения параметра расщепления дала значение -144 мэВ [191]. Квантово-химические методы привели к положительной величине расщепления, равной 315 мэВ [192]. Для того чтобы навести порядок в вопросе вычисления параметра расщепления, в работе [193] проведён первопринципный расчёт Δ_{ae} с учётом двух слоёв CoO_2 на элементарную ячейку и без проектирования на модель сильной связи. Как выяснилось, на результат влияют ионы Na, учёт которых был сделан без использования приближения виртуального кристалла или какого-либо другого. В итоге авторы [193] получили отрицательное значение Δ_{ae} порядка -100 мэВ. Из этого следует, что даже при учёте эффектов сильных корреляций дырочные e'_g -карманы должны оставаться на ферми-поверхности при высоких концентрациях, вплоть до $x \approx 2/3$, если, конечно, мы верим результатам DMFT. На самом деле эта теория в двумерном случае не может быть обоснована, так как обратная размерность пространства не мала. Кроме того, в приближении DMFT массовый оператор не зависит от квазиимпульса, так что описание тонких деталей закона дисперсии и поверхности Ферми не под силу этим расчётам. Приближение Гутцвиллера, ис-

пользуемое в работах [183, 184], представляет собой хорошее интерполяционное решение в теории металлических сильнокоррелированных систем, и его результаты в данном случае являются более надёжными. В связи с этими сомнениями встаёт вопрос о корректности выводов ARPES-экспериментов.

В отличие от данных ARPES, наличие квантовых осцилляций Шубникова–де Гааза показывает существование малых секций ферми-поверхности как для систем с $x = 0,3$, так и для $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ [194, 195]. Как отмечают авторы [194], частоты квантовых осцилляций для $x = 0,3$ находятся в хорошем согласии с результатами LDA-расчётов [157]. Однако эта интерпретация была отвергнута ввиду того, что экспериментально наблюдаемая величина удельной теплоёмкости $\gamma_n = 12 \text{ мДж К}^{-2} \text{ моль}^{-1}$ [196, 197] меньше, чем величина, получаемая из теоретических оценок в случае шести e'_g -карманов. С другой стороны, новые измерения теплоёмкости приводят к значению $\gamma_n = 16,1 \text{ мДж К}^{-2} \text{ моль}^{-1}$ [198], которое уже не так сильно отличается от теоретических оценок. Ещё один эксперимент, показывающий наличие малых карманов, — комптоновское рассеяние [199].

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, свидетельствующих о наличии малых e'_g -карманов при $x < 2/3$, позволяет усомниться в результатах ARPES. Пока существует единственный ответ на вопрос о том, почему малые карманы не видны в ARPES. Это может быть обусловлено либо экстремальной чувствительностью метода ARPES к деталям поверхности образца [171, 191, 199, 200], либо малой величиной матричных элементов дипольных переходов для соответствующих волновых векторов. Таким образом, мы видим, что теория и эксперимент пока не дают согласующихся надёжных результатов о поверхности Ферми для Na_xCoO_2 .

4.3. Диэлектрическое состояние вблизи $x = 0,5$

Наиболее яркой и крайне необычной особенностью фазовой диаграммы $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ представляется наличие на ней узкой области, соответствующей диэлектрическому состоянию в окрестности $x = 1/2$. Этому состоянию соответствует температурная зависимость восприимчивости с двумя пиками при $T_{\text{SDW}} = 88 \text{ К}$ и $T_{\text{MI}} = 53 \text{ К}$ [159, 201]. Электрическое сопротивление изменяется монотонно при переходе через T_{SDW} , однако испытывает сильный скачок при T_{MI} . Исследования электронной дифракции выявили наличие сверхструктуры в расположении ионов натрия [159, 201, 202].

Изначально состояние при $T < T_{\text{SDW}}$ связывали с зарядовым упорядочением Co, наведённым сверхструктурой Na. Дело в том, что при $x = 0,5$ ионы Na занимают две неэквивалентные позиции. Одна из них, обозначаемая Na1, расположена прямо над плоскостным Co, а другая, Na2, — в середине треугольника, образованного ионами кобальта. Если бы Na в позиции Na1 отдал все свои электроны кобальту, то последний перешёл бы в состояние Co^{3+} . Остальные ионы кобальта находились бы в состоянии Co^{4+} со спином $S = 1/2$. Такая зарядовая сегрегация в цепочки немагнитных ионов Co^{3+} и магнитных ионов Co^{4+} привела бы к диэлектрическому магнитному состоянию [159, 202]. Эта интерпретация, однако, не позволяет объяснить, почему диэлектрическое состояние возникает

только при температурах, меньших T_{MI} , в то время как упорядочение ионов Na наблюдается и при комнатной температуре. Также не удаётся объяснить, почему T_{SDW} не совпадает с T_{MI} .

Альтернативная интерпретация была предложена на основе ЯМР-экспериментов и экспериментов по рассеянию нейтронов [197, 203–206]. В этих экспериментах было показано, что, во-первых, зарядовое упорядочение не происходит по вышеизложенному сценарию. А именно, цепочки кобальтов имеют валентности $\text{Co}^{3,5+\delta}$ и $\text{Co}^{3,5-\delta}$ с $\delta < 0,1$. Температура этого зарядового упорядочения превышает T_{SDW} и составляет $T_{\text{CO}} \approx 150 \text{ К}$ [204]. Во-вторых, валентность кобальта не меняется при переходе через T_{SDW} [203]. Таким образом, T_{SDW} не имеет прямого отношения к зарядовому упорядочению, а совокупность экспериментальных данных позволяет отнести состояние при $T < T_{\text{SDW}}$ к магнитному порядку типа волны спиновой плотности [203].

С другой стороны, в этом сценарии ситуация с переходом при T_{MI} остаётся нерешённой. Часть ЯМР-данных говорит об отсутствии зарядового упорядочения при температуре $T < T_{\text{MI}}$, и авторы [203] предлагают интерпретировать T_{MI} как температуру ещё одного перехода в состояние с волной *спиновой* плотности и такой реконструкцией ферми-поверхности, которая приводит к малому количеству носителей. ЯМР-данные другой группы позволили авторам [205] говорить о наличии при T_{MI} перехода в состояние волны *зарядовой* плотности. Очевидно, для окончательного решения вопроса о природе перехода при $T_{\text{MI}} = 53 \text{ К}$ в $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

4.4. Природа сверхпроводимости и магнетизма

Поведение магнитной восприимчивости Na_xCoO_2 приобретает черты, свойственные поведению магнитной восприимчивости магнитоупорядоченных веществ, лишь при высоких концентрациях ионов Na ($x > 0,75$). В этой области концентраций Na_xCoO_2 представляет собой А-тип антиферромагнитного металла с ферромагнитным упорядочением спинов Co в плоскости и антиферромагнитным между плоскостями. Согласно данным ЯМР, при концентрациях $x > 0,67$ в металлической области значительны ферромагнитные спиновые флуктуации [207], а по данным ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в сверхпроводящих образцах с $0,25 < x < 0,35$ при $T > T_{\text{C}}$ наблюдаются существенные антиферромагнитные флуктуации [208, 209]. Эти факты имеют особое значение для $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, поскольку именно спиновые флуктуации могут выступать в качестве возможного механизма куперовского спаривания в оксидных квазидвумерных соединениях переходных металлов.

Наличие дальнего магнитного порядка только в узкой области концентраций ($0,75 < x < 0,9$) представляет собой ещё одну загадку. Дело в том, что согласно первопринципным LDA-расчётам [210, 211] ферромагнитное основное состояние должно реализоваться в широкой области концентраций, от $x = 0,3$ до $x = 0,7$. Это противоречит экспериментальным данным. Предложено несколько теорий, объясняющих наблюдаемое поведение магнитного порядка. В теории, основанной на металлическом поведении слоистых кобальтитов практически при всех концентрациях, рассматривается пове-

дение магнитной восприимчивости коллективизированных электронов $\chi(q, \omega)$ [184, 212, 213]. При этом найдено, что пики в $\chi(q, \omega)$, обусловленные нестингом ферми-поверхности, существенно зависят от уровня допирования. Дело в том, что при малом допировании основной вклад даёт рассеяние на большом ферми-кармане, образованном в основном a_{1g} -зоной. Этот вклад, связанный с нестингом на векторе 120° -ного антиферромагнетизма, $\mathbf{Q}_{\text{AFM}} = \{(2\pi/3, 2\pi/\sqrt{3}), (4\pi/3, 0)\}$, показывает тенденцию стремления электронной подсистемы к этому АФМ-порядку. Следовательно, если такой порядок не реализуется, то будут наблюдаться АФМ-флуктуации, что согласуется с экспериментальными данными. Отмеченная тенденция существует при концентрациях вплоть до критического значения x_c , которое связано с отклонением от условия нестинга вследствие изменения объёма ферми-поверхности, а также со следующим фактом. Дело в том, что зонные расчёты приводят к локальному минимуму в дисперсии a_{1g} -зоны в окрестности Г-точки. При допировании электронами a_{1g} -зона заполняется и локальный минимум приводит к возникновению электронного кармана с малым радиусом. Рассеяние на нём начинает доминировать, и при $x > x_c$ система показывает тенденцию к появлению ферромагнитных флуктуаций. Концентрация x_c , полученная из модели t_{2g} -зон с дисперсией на основе зонных расчётов, равняется 0,58 [212]. Анализ сильных электронных корреляций в приближениях Гутцвиллера и Хаббард-I показал, что их учёт не приводит к качественным изменениям, однако x_c сдвигается в область больших концентраций и становится порядка 0,7 [184], что согласуется с наблюдаемыми данными [159, 161, 207]. Стоит отметить, что электронный карман с малым радиусом вблизи Г-точки не был обнаружен с помощью метода ARPES, но, как было сказано ранее, современные ARPES-данные для слоистых кобальтитов не заслуживают доверия из-за чувствительности этого метода к поверхности образца и противоречия выводов, основанных на ARPES-данных, экспериментальным результатам, полученным другими методами.

К аналогичному значению x_c привёл одновременный учёт электронных корреляций и потенциала, создаваемого ионами Na [214]. При этом наличие электронного кармана с малым радиусом не являлось необходимым условием возникновения ферромагнитного порядка, основную роль в этом играл потенциал разупорядоченного Na.

Помимо описанной выше теории магнетизма коллективизированных электронов, существует подход, основанный на аналогии с манганитами и трёхмерными кобальтитами LaCoO_3 . В работе [215] исследовался сценарий возникновения магнитного полярона, приводящего к ферромагнитным флуктуациям при высоких концентрациях допирования. Этот сценарий основывается на возможности реализации HS-состояния в CoO_6 -октаэдре, что, однако, маловероятно в случае данного слоистого кобальтита ввиду большой (~ 2 эВ) величины расщепления t_{2g} - и e_g -уровней и относительной малости хундовского обмена (~ 1 эВ). Всё это приводит к тому, что энергия HS-состояния оказывается на 1,75 эВ выше энергии LS-состояния [216], и, следовательно, — к стабилизации низкоспинового состояния как основного при всех концентрациях Na. Однако в более поздней работе [217] было выска-

зано предположение о том, что даже в случае реализации LS-состояния как основного динамические IS- и HS-состояния могут оказывать влияние на магнитные свойства квазичастиц.

Ещё один интересный вопрос связан с соотношением плоскостного и межплоскостного обменных взаимодействий. Из анализа данных нейтронного рассеяния [162–165] было найдено, что $J_{ab} = -6$ мэВ, а $J_c = 12$ мэВ. Данный результат, на первый взгляд, противоречит ожидаемому в квазидвумерной системе. Однако, как показано в [218], магнитное взаимодействие вдоль оси c усилено благодаря присутствию орбиталей Na. Поэтому магнитные свойства Na_xCoO_2 , несмотря на его двумерную электронную структуру, остаются существенно трёхмерными. Интересно отметить, что эта трёхмерность свойств нарушается при добавлении слоёв H_2O , что приводит к двумерным магнитным флуктуациям.

Дополнительной причиной подавления магнитного момента в плоскости может являться эффект фрустраций. Дело в том, что плоскостная решётка ионов Co является треугольной. В этом случае для АФМ-взаимодействия на ближайших соседях и магнитной изинговской анизотропии дальний АФМ-порядок будет подавлен. Это приведёт к тому, что упорядочение будет определяться ФМ-взаимодействиями между соседями, следующими за ближайшими. Соответственно обменный интеграл, получаемый из анализа нейтронного рассеяния в упорядоченной фазе, окажется ферромагнитным в плоскости. Одновременно в неупорядоченной фазе АФМ-флуктуации из-за обмена между ближайшими соседями будут играть определяющую роль. Описанная ситуация характерна для широкого класса магнитно-фрустрированных систем, включающего в себя как оксиды переходных металлов, так и интерметаллические соединения.

Что касается сверхпроводимости в $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, то долгое время отсутствовало полное согласие в отношении симметрии сверхпроводящей щели Δ_k . Исследования удельной теплоёмкости [219–222] и измерения глубины проникновения с помощью мюонной спектроскопии (μSR) [223] выявили наличие линий нулей Δ_k на ферми-поверхности. Такое же заключение было сделано на основе измерений спин-решёточной релаксации (величины $1/(T_1 T)$, где T_1 — время спин-решёточной релаксации) с помощью ЯКР, при которых были найдены степенная температурная зависимость и отсутствие пика Хебеля–Слихтера, характерного для сверхпроводника s-типа [208, 209, 221, 224, 225]. В то же время были обнаружены сильные АФМ-флуктуации при $T > T_c$. Ранние работы по исследованию температурной зависимости сдвига Найта свидетельствовали в пользу спин-триплетной симметрии сверхпроводящей щели, так как сдвиг Найта в направлении, перпендикулярном слою CoO_2 , практически не зависел от температуры [226, 227]. Такое поведение сдвига Найта привело к появлению серии теоретических работ, рассматривающих триплетную сверхпроводимость в $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [171, 180, 228–231]. Однако современные высокоточные ЯМР-данные [232, 233] выявили уменьшение сдвига Найта с понижением температуры по всем направлениям, что однозначно указывает на спин-синглетное куперовское спаривание.

Согласно теоретико-групповому анализу, симметрии синглетного параметра порядка на треугольной решётке

классифицируются как:

- s-тип, $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$;
- расширенный s-тип,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = 2/3 \Delta_0 [\cos k_y + 2 \cos (k_x \sqrt{3}/2) \cos (k_y/2)];$$
- $d_{x^2-y^2}$ -тип,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 [\cos k_y - \cos (k_x \sqrt{3}/2) \cos (k_y/2)];$$
- d_{xy} -тип, $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 [\sqrt{3} \sin (k_x \sqrt{3}/2) \sin (k_y/2)];$
- $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ -тип

и более высокие гармоники (см. работу [234] и ссылки в ней). Оба типа симметрий, $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , характеризуются присутствием линий нулей $\Delta_{\mathbf{k}}$ на ферми-поверхности. При этом симметрия $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ -типа оказывается нарушенной по отношению к обращению времени.

Систематическое исследование влияния симметрии сверхпроводящей щели и электронной структуры на динамическую спиновую восприимчивость соединения $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ предпринято в теоретической работе [235], в которой исследованы три модели: однозонная a_{1g} -модель с перескоком между ближайшими соседями, реалистичная трёхзонная t_{2g} -модель как с e'_g -карманами на поверхности Ферми, так и без них. Удалось показать, что доминирующий вклад в магнитный отклик в нормальном состоянии создается антиферромагнитными спиновыми флуктуациями с большим волновым вектором, причём наличие или отсутствие e'_g -карманов не играет значительной роли. Согласно [235], в соответствии с совокупностью экспериментальных данных в сверхпроводящем состоянии параметр порядка должен обладать симметрией типа $d_{x^2-y^2}$ или d_{xy} , а симметрия $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ должна быть исключена.

Сравнительный анализ сверхпроводимости в ВТСП-купратах и слоистых кобальтитах, по-видимому, указывает на спин-флуктуационный механизм куперовского спаривания за счёт обмена двумерными АФМ-флуктуациями в обеих системах, что позволяет легко объяснить d-тип симметрии параметра порядка. При этом различие в величинах T_c в таком сценарии определяется различием величин обменов в купратах и кобальтитах. Роль воды в кобальтитах заключается в расталкивании CoO_2 -плоскостей, что приводит к существенно двумерным магнитным флуктуациям, аналогичным присутствующим в ВТСП. Однако для окончательного выяснения природы сверхпроводимости в обеих системах необходимо также выяснить роль электрон-фононного взаимодействия, которое, как известно, играет значительную роль в купратах (см. обзор [236], а также [237]). Что касается Na_xCoO_2 , то величины электрон-фононного взаимодействия были получены из анализа зависимости спектров комбинационного рассеяния от уровня допирования [238]. Хотя полученное значение T_c за счёт электрон-фононного взаимодействия близко к экспериментальному, в этом случае остается невыясненным вопрос о том, почему сверхпроводимость реализуется только при интеркаливании водой и в узкой области концентрации допирования.

5. Возможности практического применения кобальтитов

Оксиды кобальта представляют огромный интерес ввиду возможности их практического применения. Практи-

ческие приложения этого класса материалов развиваются в нескольких направлениях. Так, оксиды кобальта находят применение в твердотельных оксидных источниках питания [239–245], кислородных мембранах [246, 247], устройствах катализа [248, 249], мембранных реакторах для окисления гидроуглеродов [250], газовых сенсорах [251, 252] и термоэлектрических устройствах [253, 254].

Большинство практических приложений этих материалов, за исключением термоэлектрических, основано на таких их свойствах, как высокая электронная и ионная проводимости [246, 247, 255] и каталитическая активность. Высокая ионная проводимость, в свою очередь, связана с дефектной структурой этих материалов, главным образом с кислородной нестехиометрией. Коэффициент ионной диффузии в кобальтитах на несколько порядков больше, чем в манганитах [256, 257], что, безусловно, создает лучшие предпосылки для газового транспорта.

Одним из первых и наиболее развитых в наши дни приложений оксидов кобальта является их использование в качестве катодов твердотельных оксидных источников питания (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC). В последнее время эти источники привлекают к себе большое внимание. Их преимущество заключается в высокой эффективности, экономичности, экологической чистоте и возможности миниатюризации. Твердотельный оксидный источник производит энергию из таких материалов, как водород, оксид углерода и метанол [258]. Он состоит из электролита и двух электродов. Окисление топлива на аноде высвобождает электроны, которые по внешней цепи передаются на катод. В твердотельной электролитической батарее рабочий электрод действует одновременно как источник зарядов и как катализатор. Таким образом, принципы работы SOFC могут быть применены и для электрокаталитических реакторов, как это сделано в [259] с целью окисления метана.

Каталитическая способность оксидов кобальта позволяет использовать их для окисления лёгких летучих гидроуглеродов. Каталитическое окисление очень важно, поскольку оно может проходить при достаточно низких температурах. Хорошими катализаторами являются благородные металлы, но их стоимость очень высока. Каталитическая активность перовскитов обычно ниже, чем у благородных металлов [260]. Тем не менее исследования [261] показывают, что, используя керамические перовскиты, можно достичь практически тех же самых результатов благодаря их пористой структуре и соответственно большой рабочей удельной площади. Кроме того, использование метода электрохимического катализа, заимствованного из технологии SOFC, значительно усиливает каталитическую активность и позволяет получать продукты химической реакции обратимым и контролируемым образом.

При применении оксидов кобальта в качестве катодов SOFC, электрохимических катализаторов и мембран очень важным является процесс пропускания кислорода через поликристаллический образец. Газовый транспорт через пористые мембраны включает поверхностные реакции, которые связаны с трансформацией кислорода из молекулярной формы в ионную в решётке. Главный вклад в кислородный транспорт через керамику обеспечивается кислородной диффузией на межзёрненных границах, поэтому большое значение имеет размер

зёрен и технология изготовления мембран. Термодинамика процессов, происходящих на так называемых границах трёх фаз, применительно к ионным проводникам рассмотрена в [262], однако правила, используемые при разработке конкретных устройств, обычно носят эмпирический характер. Так, например, установлено, что высокая ионная проводимость сопутствует кубической или ромбической структуре [263], а термодинамическая стабильность возрастает с увеличением числа Гольдшмидта и ионного радиуса редкоземельного катиона [264]. Ионная проводимость и проницаемость мембран понижаются с уменьшением ионного радиуса. Знание этих корреляций помогает определить стратегию допирования.

В течение последних десятилетий было предпринято много усилий для того, чтобы увеличить эффективность и срок службы твердотельных электрохимических устройств. Удалось также создать устройства мощностью до 100 кВт. Несмотря на это, существует ряд проблем, связанных с подбором материалов для SOFC, главным образом обусловленных высокой рабочей температурой ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Такие температуры необходимы для того, чтобы достичь высокой ионной проводимости и обеспечить достаточную скорость химических реакций. Однако воздействие столь высокой температуры имеет ряд негативных последствий. Во-первых, это деградация материалов при циклическом нагреве и охлаждении. Циклические температурные нагрузки, которым подвергается керамика в SOFC, могут приводить к возникновению в ней напряжений и её механическому разрушению. Во-вторых, хотя оксиды кобальта обладают намного более высокой ионной проводимостью, чем, например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, по термической стабильности состава они уступают манганитам. Дело в том, что высокая ионная проводимость подразумевает наличие слабых межионных связей, ответственных также за химический состав. И наконец, в-третьих, кобальтиты, как правило, обладают значительным тепловым расширением, что порождает проблемы сочетаемости различных частей устройства, особенно при высоких температурах. Некоторым недостатком кобальтоксидных катодов является невозможность их применения совместно с традиционным электролитом на основе циркония, так как при нагревании в результате химической реакции быстро образуются диэлектрические фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 [265]. Однако вполне многообещающим выглядит сочетание кобальтитов с электролитами на основе оксидов висмута и церия [266].

Существует несколько подходов к преодолению этих проблем. С одной стороны, это поиск материалов, сочетающих в себе высокие электронную и ионную проводимости и в то же время являющихся совместимыми с другими элементами батареи. Так, в [267] исследуются с целью применения в качестве катодов SOFC материалы $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), а в [268] — $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. В работе [269] анализируются свойства SrCoO_3 . Возможно, что лучших результатов удастся достичь, используя соединения на основе $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, такие как $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{2,5-\delta}$ [270], $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{2,5-\delta}$ [246], и составы с избыточным содержанием кислорода, такие как $\text{Pr}_2(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_{4+\delta}$ [271]. Необычно высокой скоростью кислородного транспорта обладают слоистые соединения La_2CoO_4 и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ [272, 273]. Обнаружена высокая каталитическая актив-

ность этих материалов в отношении CO и C_3H_8 . Возможности оксидов кобальта со структурой K_2NiF_4 пока являются недостаточно изученными, однако в [274] высказано предположение, что использование именно этих материалов может позволить снизить рабочую температуру вплоть до комнатной.

Второй подход заключается в разработке многослойных систем. Хорошо известно, что качество контакта между двумя материалами, обладающими различными физическими свойствами, может быть улучшено путём постепенного изменения состава в контактной области [275]. Состав каждого отдельного слоя в этой области подбирается так, чтобы обеспечить плавный переход от одного состава к другому.

Другим важным применением оксидов кобальта является их использование в качестве материалов для газовых сенсорных датчиков. Такие датчики необходимы в устройствах контроля химических процессов, для наблюдения за состоянием окружающей среды, они также используются в медицине. В частности, во многих случаях является важным определение содержания аммиака NH_3 . В датчиках, определяющих концентрацию аммиака, уже использовались полупроводниковые материалы, органика и углеродные нанотрубки [276–278]. Однако все эти устройства обладают невысокой чувствительностью и ограничениями к применению на практике. Особенной проблемой является селективность, поскольку многие устройства, чувствительные к NH_3 , обладают также высокой чувствительностью к другим природным газам. В работе [250] высокая каталитическая способность поликристаллического LaCoO_3 использована для разработки конвертора, производящего быстрое и эффективное окисление аммиака до NO_x . Количество полученного NO_x , как показано в [250], может быть с высокой точностью определено методом хемолюминесценции, что обеспечивает хорошую чувствительность и селективность метода. В [279] использован другой принцип определения парциального давления газа — термогравиметрический анализ, основанный на том, что мембрана, состоящая из $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, изменяет свой вес при десорбции и адсорбции кислорода. Доказана высокая чувствительность метода. В качестве газового сенсора может служить также $\text{Gd}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ [280].

Интересная и важная разработка представлена в работе [281], где обнаружено, что смешанное соединение $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ обладает высокой адсорбционной способностью к углекислому газу, что особенно важно с точки зрения борьбы с парниковым эффектом.

Приведённый здесь библиографический список уже реализованных и намеченных практических приложений оксидов кобальта, основанных на их транспортных и химических свойствах, далеко не полон, однако видно, что в развитии таких приложений уже достигнут значительный прогресс. Что касается использования необычных и ярко выраженных термоэлектрических свойств кобальтитов, то пока это является вопросом перспективы. Тем не менее в качестве примера уже состоявшейся разработки можно привести работу [253], в которой описана тонкоплёночная термopара на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, изготовленная методом лазерного напыления на сапфировую подложку. Обнаружена хорошая стабильность состава при температуре до 1273 K , особенно при $x = 0,3$. Электрическая проводимость и коэф-

фициент Зеебека стабильны и обратимы при температурах до 1023 К. Таким образом, это термоэлектрическое устройство может быть с успехом использовано при измерении высоких температур.

6. Заключение

Авторы настоящего обзора надеются, что на примере ряда семейств кобальтоксидных соединений им удалось в какой-то мере представить всё разнообразие проявляемых этими соединениями физических свойств и показать, как эти свойства формируются под воздействием взаимного влияния различных степеней свободы: решёточных, зарядовых, спиновых, орбитальных. Несмотря на большой прогресс, достигнутый в физике кобальтитов, многие вопросы пока остаются открытыми или до конца не решёнными, в том числе и широко известная проблема неустойчивости спинового состояния ионов кобальта, а также определение природы сверхпроводимости и магнетизма в $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, кобальтоксидные соединения сегодня предоставляют широкий спектр задач как для фундаментальных исследований, так и для практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-02-00171-а, 07-02-00226, 09-02-00127), Федерального агентства по науке и инновациям (грант МК-4278.2008.2), программы Президиума РАН № 5 "Квантовая физика конденсированных сред" (проект № 7). Работа И.М.Е. была поддержана программой Министерства образования и науки РФ "Ведущие научные школы" (грант № 09-02-00127).

Список литературы

- Maekawa S et al. *Physics of Transition Metal Oxides* (Berlin: Springer, 2004)
- Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000) [Maksimov E G *Phys. Usp.* **43** 965 (2000)]
- Садовский М В *УФН* **171** 539 (2001) [Sadovskii M V *Phys. Usp.* **44** 515 (2001)]
- Белявский В И, Копяев Ю В *УФН* **176** 457 (2006) [Belyavskii V I, Kopyaev Yu V *Phys. Usp.* **49** 441 (2006)]
- Damasceli A, Hussain Yu, Shen Z-X *Rev. Mod. Phys.* **75** 473 (2003)
- Tokura Y (Ed.) *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Amsterdam: Gordon and Breach, 2000)
- Изюмов Ю А, Скрыбин Ю Н *УФН* **171** 121 (2001) [Izyumov Yu A, Skryabin Yu N *Phys. Usp.* **44** 109 (2001)]
- Каган М Ю, Кугель К И *УФН* **171** 577 (2001) [Kagan M Yu, Kugel' K I *Phys. Usp.* **44** 553 (2001)]
- Dagotto E *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Berlin: Springer, 2003)
- Mackenzie A P, Maeno Y *Rev. Mod. Phys.* **75** 657 (2003)
- Овчинников С Г *УФН* **173** 27 (2003) [Ovchinnikov S G *Phys. Usp.* **46** 21 (2003)]
- Takada K et al. *Nature* **422** 53 (2003)
- Briceño G et al. *Science* **270** 273 (1995)
- Maignan A et al. *J. Solid State Chem.* **142** 247 (1999)
- Jirák Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 014432 (2008)
- Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y *Phys. Rev. B* **73** 121101(R) (2006)
- Szymczak H J. *Magn. Magn. Mater.* **200** 425 (1999)
- Овчинников С Г *УФН* **169** 869 (1999) [Ovchinnikov S G *Phys. Usp.* **42** 779 (1999)]
- Demazeau G, Pouchard M, Hagenmuller P J. *Solid State Chem.* **9** 202 (1974)
- Medarde M L J. *Phys. Condens. Matter* **9** 1679 (1997)
- Chang C Y et al. *Chinese J. Phys.* **41** 662 (2003)
- Knižek K et al. *Eur. Phys. J. B* **47** 213 (2005)
- Berggold K et al. *Phys. Rev. B* **78** 134402 (2008)
- Bhide V G et al. *Phys. Rev. B* **6** 1021 (1972)
- Zobel C et al. *Phys. Rev. B* **66** 020402 (2002)
- Asai K et al. *Phys. Rev. B* **40** 10982 (1989)
- Itoh M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 3967 (1995)
- Itoh M et al. *Physica B* **259–261** 902 (1999)
- Itoh M et al. *Physica B* **281–282** 510 (2000)
- Im Y S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **58** 2079 (1997)
- Tachibana M et al. *Phys. Rev. B* **77** 094402 (2008)
- Vankó G et al. *Phys. Rev. B* **73** 024424 (2006)
- Lengsdorf R et al. *Phys. Rev. B* **69** 140403 (2004)
- Boukheddaden K et al. *Phys. Rev. B* **62** 14806 (2000)
- Sudheendra L et al. *Ferroelectrics* **306** 227 (2004)
- Haverkort M W et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 176405 (2006)
- Tokura Y et al. *Phys. Rev. B* **58** R1699 (1998)
- Thornton G et al. *J. Phys. C* **21** 2871 (1988)
- Иванова Н Б и др. *ФТТ* **49** 1427 (2007) [Ivanova N B et al. *Phys. Solid State* **49** 1498 (2007)]
- Vogt T et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2969 (2000)
- Racah P M, Goodenough J B *Phys. Rev.* **155** 932 (1967)
- Thornton G, Owen I W, Diakun G P J. *Phys. Condens. Matter* **3** 417 (1991)
- Korotin M A et al. *Phys. Rev. B* **54** 5309 (1996)
- Tanabe Y, Sugano S J. *Phys. Soc. Jpn.* **9** 766 (1954)
- Ropka Z, Radwanski R J *Physica B* **312–313** 777 (2002)
- Goodenough J B J. *Phys. Chem. Solids* **6** 287 (1958)
- Blasse G J. *Appl. Phys.* **36** 879 (1965)
- Jonker G H J. *Appl. Phys.* **37** 1424 (1966)
- Bhide V G et al. *Phys. Rev. B* **6** 1021 (1972)
- Khomskii D I, Löw U *Phys. Rev. B* **69** 184401 (2004)
- Doumerc J-P et al. *J. Solid State Chem.* **147** 211 (1999)
- Doumerc J-P et al. *J. Mater. Chem.* **11** 78 (2001)
- Potze R H, Sawatzky G A, Abbate M *Phys. Rev. B* **51** 11501 (1995)
- Saitoh T et al. *Phys. Rev. B* **55** 4257 (1997)
- Yamaguchi S et al. *Phys. Rev. B* **53** R2926 (1996)
- Abbate M et al. *Phys. Rev. B* **47** 16124 (1993)
- Asai K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 290 (1998)
- Stølen S et al. *Phys. Rev. B* **55** 14103 (1997)
- Klie R F et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 047203 (2007)
- Maris G et al. *Phys. Rev. B* **67** 224423 (2003)
- Phelan D, Yu J, Louca D *Phys. Rev. B* **78** 094108 (2008)
- Sundaram N et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 026401 (2009)
- Noguchi S et al. *Phys. Rev. B* **66** 094404 (2002)
- Medarde M et al. *Phys. Rev. B* **73** 054424 (2006)
- Pandey S K et al. *Phys. Rev. B* **77** 045123 (2008)
- Pandey S K et al. *Phys. Rev. B* **77** 115137 (2008)
- Radwański R J, Ropka Z *Physica B* **281–282** 507 (2000)
- Ropka Z, Radwanski R J *Phys. Rev. B* **67** 172401 (2003)
- Tanaka A, Jo T J. *Phys. Soc. Jpn.* **63** 2788 (1994)
- de Groot F M F J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** 529 (1994)
- Thole B T et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1943 (1992)
- Saitoh T et al. *Phys. Rev. B* **52** 7934 (1995)
- Burnus T et al. *Phys. Rev. B* **74** 245111 (2006)
- Nekrasov I A et al. *Phys. Rev. B* **68** 235113 (2003)
- Овчинников С Г, Орлов Ю С *ЖЭТФ* **131** 485 (2007) [Ovchinnikov S G, Orlov Yu S *JETP* **104** 436 (2007)]
- Craco L, Müller-Hartmann E *Phys. Rev. B* **77** 045130 (2008)
- Phelan D et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 027201 (2006)
- Louca D J. *Supercond.: Incorp. Novel Magn.* **15** 591 (2002)
- Baier J et al. *Phys. Rev. B* **71** 014443 (2005)
- Berggold K et al. *Phys. Rev. B* **72** 155116 (2005)
- Loshkareva N N et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259** 277 (2003)
- Tang Y, Sun Y, Cheng Z *Phys. Rev. B* **73** 012409 (2006)
- Wu J et al. *Phys. Rev. B* **73** 020404(R) (2006)
- Podlesnyak A et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 247603 (2008)
- Иванова Н Б и др. *ФТТ* **49** 1427 (2007) [Ivanova N B et al. *Phys. Solid State* **49** 1498 (2007)]
- Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y *Phys. Rev. Lett.* **90** 227201 (2003)
- Kobayashi W et al. *Phys. Rev. B* **72** 104408 (2005)
- Morimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **58** R13334 (1998)
- Awana V P S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **250** 6 (2002)
- Señaris-Rodríguez M A, Goodenough J B J. *Solid State Chem.* **118** 323 (1995)
- Bocquet A E et al. *Phys. Rev. B* **46** 3771 (1992)
- Mizokawa T et al. *Phys. Rev. B* **49** 7193 (1994)
- van Elp J et al. *Phys. Rev. B* **45** 1612 (1992)
- Jirák Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 014432 (2008)
- Kuhns P L et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 127202 (2003)

96. Нараев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979) [Nagaev E L *Physics of Magnetic Semiconductors* (Moscow: Mir Publ., 1983)]
97. Troyanchuk I O et al. *Phys. Rev. B* **58** 2418 (1998)
98. Tranquada J M et al. *Nature* **375** 561 (1995)
99. Morimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **56** 14879 (1997)
100. Streule S et al. *Phys. Rev. B* **73** 024423 (2006)
101. Kundu A et al. *J. Solid State Chem.* **180** 1318 (2007)
102. Zhou Sh et al. *Phys. Rev. B* **76** 172407 (2007)
103. Fuchs D et al. *Phys. Rev. B* **75** 144402 (2007)
104. Androulakis J, Katsarakis N, Giapintzakis J *Phys. Rev. B* **64** 174401 (2001)
105. Harada A et al. *Phys. Rev. B* **75** 184426 (2007)
106. Yan J-Q, Zhou J-S, Goodenough J B *Phys. Rev. B* **70** 014402 (2004)
107. Giblin S R et al. *Europhys. Lett.* **70** 677 (2005)
108. Pinta C et al. *Phys. Rev. B* **78** 174402 (2008)
109. Fita I et al. *Phys. Rev. B* **77** 224421 (2008)
110. Lourerio S M et al. *Chem. Mater.* **12** 3181 (2000)
111. Yamaura K, Huang Q, Cava R J *J. Solid State Chem.* **146** 277 (1999)
112. Yamaura K, Young D P, Cava R J *Phys. Rev. B* **63** 064401 (2001)
113. Matsuno J et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 167202 (2004)
114. Wu H J. *Phys. Condens. Matter* **15** 503 (2003)
115. Vogt T et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2969 (2000)
116. Khalyavin D D *Phys. Rev. B* **72** 134408 (2005)
117. Житлухина Е С и др. *ФНТ* **31** 1266 (2005) [Zhitlukhina E S et al. *Low Temp. Phys.* **31** 963 (2005)]
118. Hu Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 207402 (2004); cond-mat/0310138
119. Pardo V, Bladimir D *Phys. Rev. B* **73** 165117 (2006)
120. Fauth F et al. *Eur. Phys. J. B* **21** 163 (2001)
121. Fauth F et al. *Phys. Rev. B* **66** 184421 (2002)
122. Morimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **61** R13325 (2000)
123. Frontera C et al. *Phys. Rev. B* **65** 180405 (2002)
124. Akahoshi D, Ueda Y J. *Solid State Chem.* **156** 355 (2001)
125. Baran M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** 5613 (2005)
126. Гатальская В И и др. *ФТТ* **49** 102 (2007) [Gatalskaya V I et al. *Phys. Solid State* **49** 107 (2007)]
127. Podlesnyak A et al. *Physica B* **378–380** 537 (2006)
128. Khalyavin D D et al. *Phys. Rev. B* **75** 134407 (2007)
129. Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y *Phys. Rev. B* **71** 134414 (2005)
130. Luetkens H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 017601 (2008)
131. Maignan A et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 026401 (2004)
132. Taskin A A, Ando Y *Phys. Rev. Lett.* **95** 176603 (2005)
133. Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K *Phys. Rev. B* **56** R12685 (1997)
134. Gardner J S, Paul D McK, Lcbech B *Physica B* **234–236** 721 (1997)
135. Ravindran P et al. *Phys. Rev. B* **60** 16423 (1999)
136. Chainani A, Mathew M, Sarma D D *Phys. Rev. B* **46** 9976 (1992)
137. Mahendiran R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** L561 (1999)
138. Zhuang M et al. *Phys. Lett. A* **255** 354 (1999)
139. Furukawa Y, Wada S, Yamada Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **62** 1127 (1993)
140. Morimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **55** R14725 (1997)
141. Demazeau G et al. *Nouveau J. Chim.* **3** 171 (1979)
142. Morimoto Y, Arima T, Tokura Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **64** 4117 (1995)
143. Wang J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **12** 7425 (2000)
144. Maignan A et al. *Eur. Phys. J. B* **15** 657 (2000)
145. Hardy V et al. *Phys. Rev. B* **68** 014424 (2003)
146. Aasland S, Fjellvåg H, Hauback B *Solid State Commun.* **101** 187 (1997)
147. Kageyama H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1607 (1997)
148. Flahaut D et al. *Phys. Rev. B* **70** 094418 (2004)
149. Sangregorio C et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4645 (1997)
150. Agrestini S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097207 (2008)
151. Vidya R et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 186404 (2003)
152. Sampathkumaran E V et al. *Phys. Rev. B* **70** 014437 (2004)
153. Eyert V et al. *Chem. Phys. Lett.* **385** 249 (2004)
154. Whangbo M-H et al. *Solid State Commun.* **125** 413 (2003)
155. Dai D, Whangbo M-H *Inorg. Chem.* **44** 4407 (2005)
156. Wu H et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 186401 (2005)
157. Schaak R E et al. *Nature* **424** 527 (2003)
158. Jorgensen J D et al. *Phys. Rev. B* **68** 214517 (2003)
159. Foo M L et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 247001 (2004)
160. Jin R et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 217001 (2003)
161. Motohashi T et al. *Phys. Rev. B* **67** 064406 (2003)
162. Boothroyd A T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 197201 (2004)
163. Bayrakci S P et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 157205 (2005)
164. Helme L M et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 157206 (2005)
165. Bayrakci S P et al. *Phys. Rev. B* **69** 100410 (2004)
166. Kawata T et al. *Phys. Rev. B* **60** 10584 (1999)
167. Bañobre-López M et al. *Chem. Mater.* **17** 1965 (2005)
168. Lee M et al. *Nature Mater.* **5** 537 (2006)
169. Wang Y et al. *Nature* **423** 425 (2003)
170. Lee K-W, Kuneš J, Pickett W E *Phys. Rev. B* **70** 045104 (2004)
171. Johannes M D et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 097005 (2004)
172. Johannes M D, Singh D J *Phys. Rev. B* **70** 014507 (2004)
173. Hasan M Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 246402 (2004)
174. Yang H-B et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 246403 (2004)
175. Yang H-B et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 146401 (2005)
176. Qian D et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 216405 (2006)
177. Qian D et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 186405 (2006)
178. Shimojima T et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 267003 (2006)
179. Geck J et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 046403 (2007)
180. Kuroki K, Tanaka Y, Arita R *Phys. Rev. Lett.* **93** 077001 (2004)
181. Mochizuki M, Yanase Y, Ogata M *Phys. Rev. Lett.* **94** 147005 (2005)
182. Zhang P et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 236402 (2004)
183. Zhou S et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 206401 (2005)
184. Korshunov M M et al. *Phys. Rev. B* **75** 094511 (2007)
185. Gutzwiller M C *Phys. Rev. Lett.* **10** 159 (1963)
186. Gutzwiller M C *Phys. Rev.* **134** A923 (1964)
187. Gutzwiller M C *Phys. Rev.* **137** A1726 (1965)
188. Bünnemann J, Gebhard F, Weber W J. *Phys. Condens. Matter* **9** 7343 (1997)
189. Liebsch A, Ishida H *Eur. Phys. J. B* **61** 405 (2008)
190. Marianetti C A, Haule K, Parcollet O *Phys. Rev. Lett.* **99** 246404 (2007)
191. Ishida H, Johannes M D, Liebsch A *Phys. Rev. Lett.* **94** 196401 (2005)
192. Landron S, Lepetit M-B *Phys. Rev. B* **74** 184507 (2006)
193. Pillay D et al. *Phys. Rev. B* **78** 012501 (2008); arXiv:0804.3768
194. Balicas L et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 126401 (2006)
195. Balicas L et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 236402 (2005)
196. Jin R et al. *Phys. Rev. B* **72** 060512 (2005)
197. Yokoi M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 3046 (2005)
198. Oeschler N et al. *Phys. Rev. B* **78** 054528 (2008)
199. Laverock J et al. *Phys. Rev. B* **76** 052509 (2007)
200. Singh D J, Kasinathan D *Phys. Rev. Lett.* **97** 016404 (2006)
201. Huang Q et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** 5803 (2004)
202. Zandbergen H W et al. *Phys. Rev. B* **70** 024101 (2004)
203. Bobroff J et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 107201 (2006)
204. Argyriou D N et al. *Phys. Rev. B* **76** 134506 (2007)
205. Ning F L et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 086405 (2008); arXiv:0711.4023
206. Yokoi M et al., arXiv:0803.3255
207. Alloul H et al. *Europhys. Lett.* **82** 17002 (2008)
208. Fujimoto T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 047004 (2004)
209. Zheng G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** L63 (2006)
210. Singh D J *Phys. Rev. B* **68** 020503 (2003)
211. Singh D J *Phys. Rev. B* **61** 13397 (2000)
212. Korshunov M M et al. *Письма в ЖЭТФ* **84** 769 (2006) [JETP Lett. **84** 650 (2006)]
213. Kuroki K et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 136401 (2007)
214. Gao M, Zhou S, Wang Z *Phys. Rev. B* **76** 180402(R) (2007)
215. Daghofer M, Horsch P, Khaliullin G *Phys. Rev. Lett.* **96** 216404 (2006)
216. Shorikov A O, Anisimov V I, Korshunov M M, arXiv:0705.1408
217. Chaloupka J, Khaliullin G *Prog. Theor. Phys. Suppl.* (176) 50 (2008); arXiv:0806.1682
218. Johannes M D, Mazin I I, Singh D J *Phys. Rev. B* **71** 214410 (2005)
219. Cao G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** L519 (2003)
220. Lorenz B et al. *Physica C* **402** 106 (2004)
221. Yang H D et al. *Phys. Rev. B* **71** 020504 (2005)
222. Jin R et al. *Phys. Rev. B* **72** 060512 (2005)
223. Kanigel A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 257007 (2004)
224. Ishida K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 3041 (2003)
225. Michioka C et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 063701 (2006)
226. Kato M et al. *Physica B* **359–361** 482 (2005)
227. Ihara Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 013708 (2006)
228. Tanaka A, Hu X *Phys. Rev. Lett.* **91** 257006 (2003)
229. Motrunich O I, Lee P A *Phys. Rev. B* **70** 024514 (2004)
230. Kuroki K, Tanaka Y, Arita R *Phys. Rev. B* **71** 024506 (2005)
231. Mochizuki M, Yanase Y, Ogata M *Phys. Rev. Lett.* **94** 147005 (2005)

232. Zheng G et al. *Phys. Rev. B* **73** 180503(R) (2006)
233. Kobayashi Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074717 (2006)
234. Mazin I I, Johannes M D *Nature Phys.* **1** 91 (2005)
235. Korshunov M M, Eremin I *Phys. Rev. B* **77** 064510 (2008)
236. Максимов Е Г, Долгов О В *УФН* **177** 983 (2007) [Maksimov E G, Dolgov O V *Phys. Usp.* **50** 933 (2007)]
237. Овчинников С Г, Шнейдер Е И "Температурный изотоп-эффект в ВТСП купратах", в сб. *Третья междунар. конф. "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости" ФПС-08, 13–17 октября 2008 года, г. Звенигород: Сборник тезисов* (М.: ФИАН, 2008) с. 44
238. Donkov A et al. *Phys. Rev. B* **77** 100504(R) (2008)
239. Tedmon C S (Jr.), Spacil H S, Mitoff S P *J. Electrochem. Soc.* **116** 1170 (1969)
240. Spinicci R et al. *J. Mol. Catal. A* **197** 147 (2003)
241. Дрожжин О А, Чернов С В *Альтернативная энергетика и экология* (2) 99 (2008)
242. Steele B C H *Solid State Ionics* **134** 3 (2000)
243. Takeda Y et al. *Solid State Ionics* **86–88** 1187 (1996)
244. Lin H et al. *J. Solid State Electrochem.* **8** 450 (2004)
245. Wang P et al. *J. Alloys Compounds* **311** 53 (2000)
246. Teraoka Y et al. *Chem. Lett.* 1743 (1985)
247. Teraoka Y et al. *Mater. Res. Bull.* **23** 51 (1988)
248. Nakamura T, Misono M, Yoneda Y *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** 394 (1982)
249. Arai H et al. *Appl. Catal.* **26** 265 (1986)
250. Shi J et al. *Talanta* **61** 157 (2003)
251. Yamamura Y, Ninomiya Y, Sekido S, in *Chemical Sensors: Proc. Intern. Meeting, Fukuoka, Japan, September 19–22, 1983* (Eds T Seiyama et al.) (Tokyo: Kodansha, 1983) p. 187
252. Michel C R et al. *Mater. Res. Bull.* **39** 2295 (2004)
253. Bhatt H D et al. *Thin Solid Films* **350** 249 (1999)
254. Moon J-W et al. *Mater. Lett.* **48** 225 (2001)
255. Mizusaki J et al. *J. Electrochem. Soc.* **136** 2082 (1989)
256. Steele B C H, Bae J-M *Solid State Ionics* **106** 255 (1998)
257. Lane J A et al. *Solid State Ionics* **121** 201 (1999)
258. Coccia L G et al. *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 795 (1996)
259. Tsiakaras P et al. *Appl. Catal. A* **169** 249 (1998)
260. Spivey J J *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** 2165 (1987)
261. Gaillard F et al. *Catal. Lett.* **96** 177 (2004)
262. Wiemhöfer H-D *Solid State Ionics* **75** 167 (1995)
263. Cook R L, Sammells A F *Solid State Ionics* **45** 311 (1991)
264. Yokokawa H et al. *Solid State Ionics* **52** 43 (1992)
265. McEvoy A J *Solid State Ionics* **132** 159 (2000)
266. Kharton V V, Naumovich E N, Samokhval V V *Solid State Ionics* **99** 269 (1997)
267. Tu H Y et al. *Solid State Ionics* **117** 277 (1999)
268. Xia C et al. *Solid State Ionics* **149** 11 (2002)
269. Ullmann H et al. *J. Eur. Ceramic Soc.* **19** 791 (1999)
270. Ullmann H, Trofimenko N *Solid State Ionics* **119** 1 (1999)
271. Pizzini S, in *Fast Ion Transport in Solids. Solid State Batteries and Devices* (Ed. W van Gool) (Amsterdam: North-Holland, 1973) p. 461
272. Holtappels P, Bagger C J. *Eur. Ceramic Soc.* **22** 41 (2002)
273. Hart N T et al. *J. Rower Sources* **106** 42 (2002)
274. Marquis B T, Vetelino J F *Sens. Actuators B* **77** 100 (2001)
275. Gangopadhyay R, De A *Actuators B* **77** 326 (2001)
276. Davazoglou D, Dritsas T *Sens. Actuators B* **77** 359 (2001)
277. Zheng Y, Lin Y S *Solid State Ionics* **110** 209 (1998)
278. Nigge U et al. *Solid State Ionics* **146** 163 (2002)
279. Nemudry A, Rudolf P, Schöllhorn R *Solid State Ionics* **109** 213 (1998)
280. Yang X, Luo L, Zhong H *React. Kinet. Catal. Lett.* **81** 219 (2004)
281. Goldberg E et al. *Solid State Ionics* **110** 223 (1998)

The features of spin, charge and orbital orderings in the cobaltites

N.B. Ivanova

Siberian Federal University, ul. Kirenskogo 26, 660074 Krasnoyarsk, Russian Federation
Tel. (7-391) 249-75 89. Fax (7-391) 243-06 92. E-mail: adm@kgtunnet.ru

S.G. Ovchinnikov

Siberian Federal University, ul. Kirenskogo 26, 660074 Krasnoyarsk, Russian Federation
Tel. (7-391) 249-75 89. Fax (7-391) 243-06 92. E-mail: adm@kgtunnet.ru

L.V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok 50-38, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation

Tel. (7-391) 249-45 59. Fax (7-391) 243-89 23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

M.M. Korshunov

L.V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok 50-38, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation

Tel. (7-391) 249-45 59. Fax (7-391) 243-89 23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany

Tel. (49) 351-8710. Fax (49) 351 871-1999. E-mail: info@mpipks-dresden.mpg.de

I.M. Eremin

Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany

Tel. (49) 351-8710. Fax (49) 351 871-1999. E-mail: info@mpipks-dresden.mpg.de

Kazan State University, ul. Kremlevskaya 18, 420008 Kazan, Russian Federation

Tel. (7-843) 292-69 77. Fax (7-843) 292-44 48. E-mail: public.mail@ksu.ru

N.V. Kazak

L.V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok 50-38, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation

Tel. (7-391) 249-45 59. Fax (7-391) 243-89 23. E-mail: dir@iph.krasn.ru

Complex cobalt oxides known as cobaltites are reviewed, including LnCoO_3 -based perovskite-structured rare-earth cobaltites (where Ln is lanthanum or a lanthanide), quasi-two and quasi-one-dimensional cobaltites of the types $\text{LnCo}_2\text{O}_{5+x}$, LnCoO_4 and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_8$, and the superconducting compounds $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Key experimental and theoretical results are presented, with emphasis on the interplay between charge, spin, and orbital degrees of freedom. Two problems of specific relevance to cobaltites — the spin state instability of Co^{3+} ions in LnCoO_3 and the nature of superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ — are also given significant attention.

PACS numbers: **71.30.+h**, 75.30.Cr, 75.50.Pp

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908b.0837

Bibliography — 281 references

Received 3 April 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (8) 837–860 (2009)

Physics–Uspekhi **52** (8) (2009)