

05

Магнитные и электрические свойства кобальтита висмута $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ с зарядовым упорядочением

© С.С. Аплеснин^{1,2}, Л.В. Удод^{1,2}, М.Н. Ситников¹, Д.А. Великанов^{2,3}, М.В. Горев^{2,3}, М.С. Молокеев², А.И. Галяс⁴, К.И. Янушкевич⁴

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

⁴ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

E-mail: apl@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2012 г.)

В окончательной редакции 21 марта 2012 г.)

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$. Выполнены исследования температурных и полевых зависимостей магнитного момента в интервале температур $4 < T < 300$ К, ширины линии ЭПР и g -фактора при $80 < T < 300$ К. Проведены измерения электросопротивления и термоэдс в области температур $100 < T < 1000$ К. Определена энергия активации и обнаружен кроссовер температурного поведения термоэдс от фононного к электронному. Измерен коэффициент теплового расширения образцов в области $300 < T < 1000$ К и найдено качественное согласие с температурным поведением электросопротивления. Электрические и структурные свойства объясняются в рамках модели электронно-структурного перехода с учетом обменного и кулоновского взаимодействия между электронами и электрон-фононного взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-92001-ННС_а, 12-02-00125-а, 11-02-98004-р_сибир_а.

1. Введение

Соединения со смешанной валентностью проявляют необычные магнитные и электрические свойства. Примером могут служить манганиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [1,2], в которых наблюдается орбитальное, спиновое и зарядовое упорядочение. Для хорошо исследованных оксидов железа Fe_3O_4 [3,4] с зарядовым упорядочением в магнитоупорядоченной области характерна высокая проводимость, в частности обусловленная близкорасположенными двух- и трехвалентными ионами железа в октаэдрических позициях. Окислы Co_3O_4 [5] и Mn_3O_4 [6] обнаруживают низкую проводимость, это связывается с различием кристаллических структур, так как основной вклад в кинетические свойства обусловлен перескоками электронов между катионами в тетраэдрических и октаэдрических узлах. Магнитные и электрические свойства в этих соединениях с зарядовым упорядочением обусловлены электронами $3d$ -металлов. Зарядовое упорядочение может сформироваться в результате снятия орбитального вырождения электронов в $3d$ -состояниях за счет спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с фононными модами. Выделить основной механизм, который приводит к зарядовому упорядочению в этих системах, довольно сложно. Чтобы избавиться от сопутствующих взаимодействий и описы-

вать зарядовое упорядочение как переход в электронной системе, рассмотрим электроны в s -состояниях в соединении $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, в котором существуют ионы висмута с заполненной $6s^2$ - либо пустой $6s$ -оболочкой. Разрушение зарядового упорядочения может привести к электронно-структурному переходу и изменениям кинетических свойств.

Цель настоящей работы заключается в установлении корреляции магнитных, электрических и структурных характеристик в полупроводнике с зарядовым упорядочением.

2. Синтез и кристаллическая структура

Поликристаллический кобальтит висмута был получен методом твердофазной реакции. Исходные компоненты — оксиды Bi_2O_3 и Co_3O_4 высокой степени чистоты (99.9%) — тщательно перетирались в агатовой ступке, из порошка готовились таблетки. Синтез проводился при максимальной температуре 1023 К в несколько этапов с промежуточными перетираниями.

Порошковая рентгенограмма исследуемого соединения была снята при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (CuK_α -излучение, $\theta-2\theta$ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования по

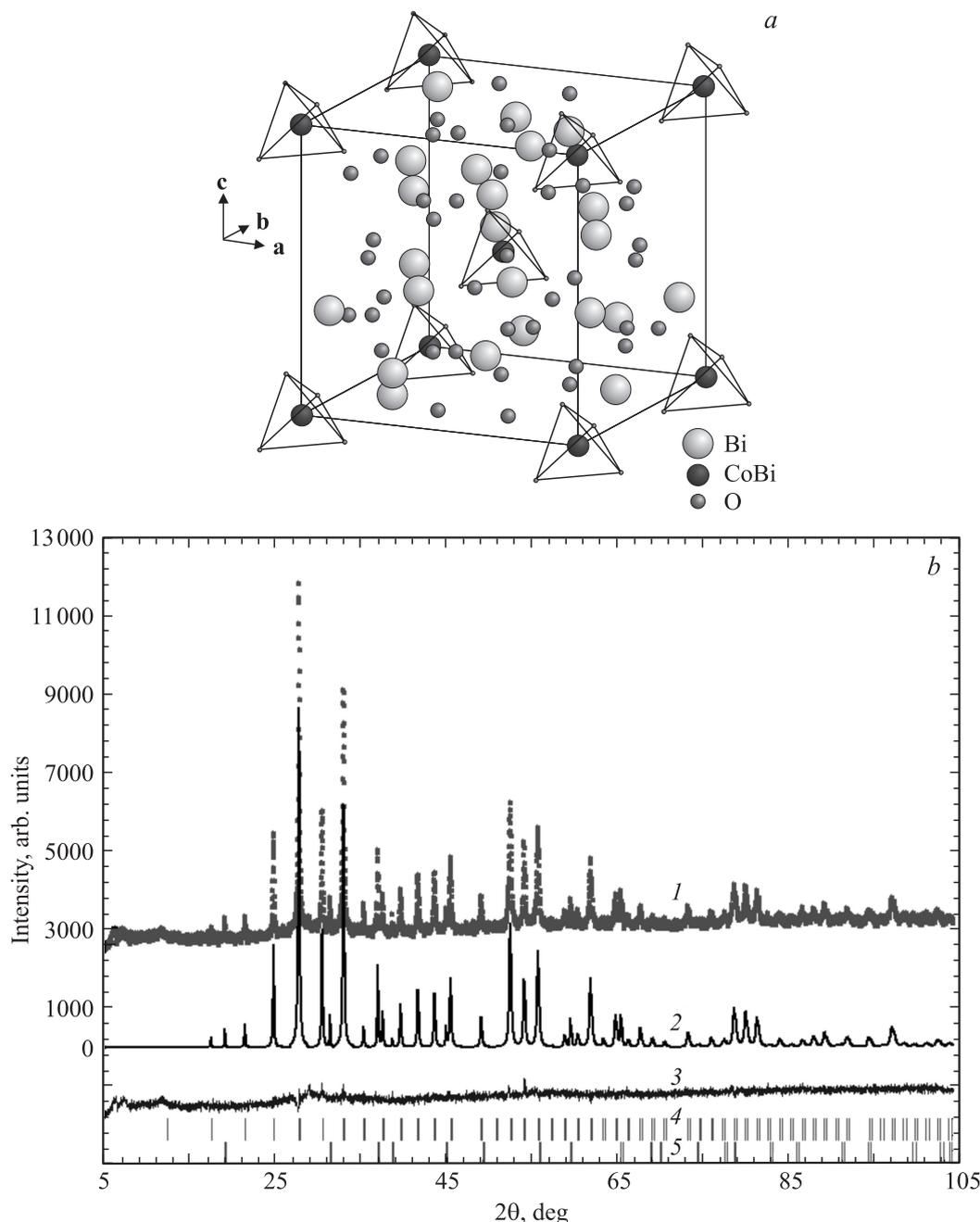


Рис. 1. *a*) Кристаллическая структура $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$. *b*) Порошковая рентгенограмма образца: 1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая рентгенограмма, 3 — разность между экспериментальной и теоретической рентгенограммами, 4 — фаза $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, 5 — фаза Co_3O_4 .

углу 2θ равен 0.016° , экспозиция 0.6 s на шаг. Положение всех рефлексов определено при помощи программы EVA, включенной в пакет программ DIFFRAC-PLUS, поставляемых фирмой Bruker. Рентгенофазовый анализ полученной рентгенограммы показал, что синтезированное вещество состоит из двух фаз: $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ и Co_3O_4 . Основная фаза $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ обладает кубической симметрией, соответствующей нецентросимметричной пространственной группе $I23$ [7]. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу. Кристаллическая

структура соединения $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ представлена на рис. 1, *a*. Два структурно-неэквивалентных атома висмута, Bi(1) и Bi(2), занимают следующие позиции: атом Bi(1) — $24f$, Bi(2) — $2a$. Атом кобальта заселяет ту же позицию $2a$, что и атом Bi(2), с вероятностью 50%. Атомы кислорода O(1) и O(3) находятся в позиции $8c$, а атом O(2) — в позиции $24f$. Атомы висмута Bi(2) и кобальта находятся в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода. Фаза примеси Co_3O_4 имеет структуру кубической нормальной шпинели с параметром решет-

ки $a = 8.09 \text{ \AA}$ [5,8]. Уточнение структур, параметров ячеек, профилей пиков и содержания фаз в образце проведено при помощи программы DDM [9]. Результат уточнения представлен на рис. 1, *b*. Профильный фактор недостоверности составил $R_{DDM} = 8.49\%$, интегральные факторы недостоверности равны $R_B = 5.54\%$ для фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ и $R_B = 5.43\%$ для Co_3O_4 . Параметры ячеек после уточнения составили $a = 10.1917(1) \text{ \AA}$ для фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ и $a = 8.0842(1) \text{ \AA}$ для Co_3O_4 . Содержание фаз в образце следующее: 77.0(5)% — $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$, 23.0(5)% — Co_3O_4 .

Синтез чистых образцов $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ — довольно трудная задача из-за сложности фазовой диаграммы системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ (компоненты допускают формирование и других соединений) и летучести Vi_2O_3 выше точки его плавления. Те же проблемы наблюдаются при синтезе ViFeO_3 [10, 11]. В настоящей работе для сравнения приведены магнитные, электрические свойства образцов $0.77\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$, Co_3O_4 и магнитные свойства $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$.

Кривая дифференциального термического анализа не имеет аномалий вплоть до температур $T = 1157 \text{ K}$, что указывает на отсутствие фазовых превращений в веществе.

3. Магнитные свойства

Магнитные свойства исследованы на установке Quantum Desing MPMS XL в интервале температур $4 < T < 300 \text{ K}$ со скоростью нагрева образцов 4 K/min . Температурные зависимости магнитной восприимчивости двухфазного соединения $0.77\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ и оксида кобальта Co_3O_4 , измеренные в магнитном поле $H = 5 \text{ T}$, приведены

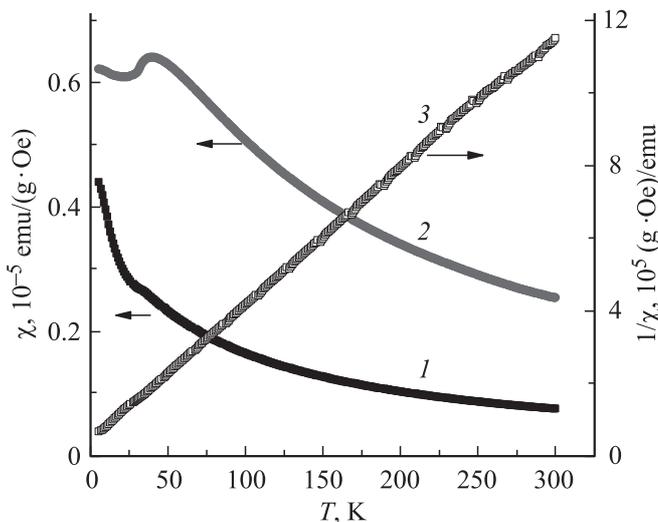


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $0.77\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (1), Co_3O_4 (2) и обратной величины магнитной восприимчивости фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ (3). $H = 5 \text{ T}$.

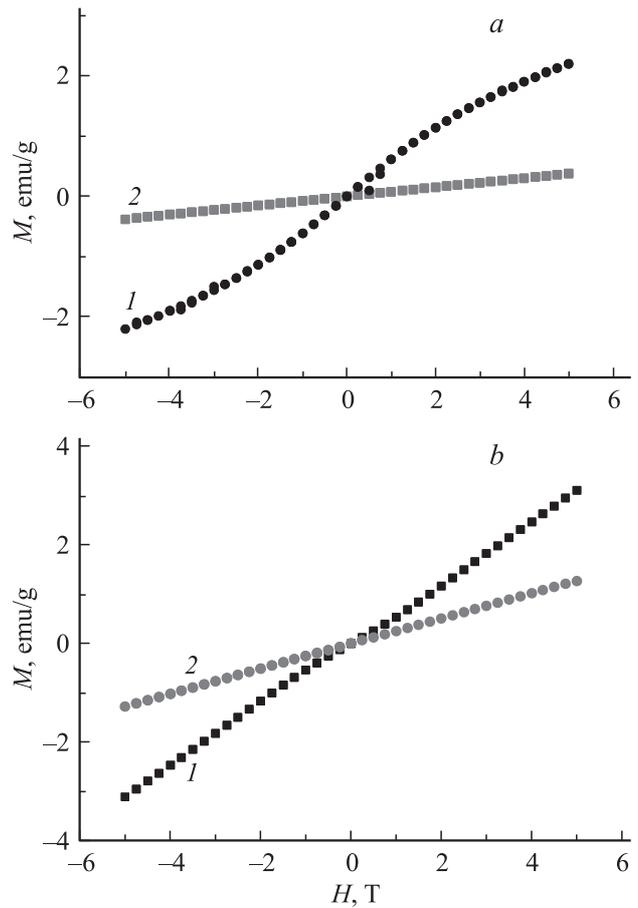


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности $0.77\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (a), Co_3O_4 (b) при $T = 5 \text{ (1)}$ и 300 K (2) .

на рис. 2. Кривая магнитной восприимчивости оксида кобальта имеет максимум в районе температуры $T_{\chi_{\max}} = 39 \text{ K}$, а максимум производной $d\chi/dT$ наблюдается при $T = 32 \text{ K}$. Магнитные свойства Co_3O_4 хорошо изучены. Некоторые авторы связывают температуру $T_{\chi_{\max}}$ с температурой Нееля $T_N \approx 40 \text{ K}$ [12], другие — с температурой максимума производной $d\chi/dT$ [11]. Магнитная восприимчивость χ_1 фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ найдена путем вычитания величины магнитной восприимчивости оксида кобальта χ_2 с учетом весового соотношения из восприимчивости двухфазного образца: $\chi_1 = \chi - 0.23\chi_2$. На рис. 2 приведена также температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi_1$ для фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ в интервале температур $4 < T < 300 \text{ K}$, которая хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри $\Theta = -12.3 \text{ K}$ и эффективным магнитным моментом $\mu = 5.08 \mu_B$. На основании этих данных можно предположить, что магнитный момент фазы $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ обусловлен спинами трехвалентных ионов кобальта, находящихся в тетраэдрических позициях с $S = 2$. Отсутствие дальнего магнитного порядка для $\text{Vi}_{24}(\text{CoVi})\text{O}_{40}$ при $T > 4 \text{ K}$,

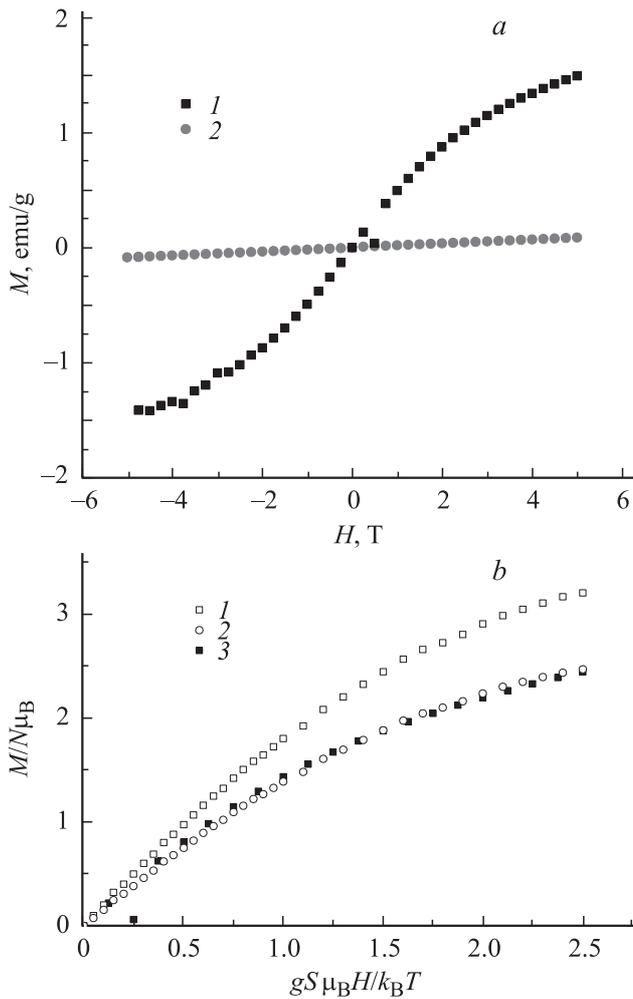


Рис. 4. *a)* Кривые намагничивания $M(H)$ в $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ при $T = 5$ (1) и 300 К (2). *b)* Функция Бриллюэна $M/N\mu_B = xgSB_S(gS\mu_B H/k_B T)$ для концентрации парамагнитных атомов $x = 1$ (1) и 0.78 (2) в зависимости от магнитного поля, нормированного на температуру $T = 5$ К, и экспериментальные данные для $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ (3).

возможно, связано со спин-фононным взаимодействием, которое уменьшает температуру Нееля, и при некотором критическом параметре взаимодействия дальний магнитный порядок исчезает. Сохраняется только ближний порядок, который также дает конечную величину парамагнитной температуры Нееля. Для выяснения влияния внешнего магнитного поля проведены измерения намагниченности в интервале полей $-5 < H < 5$ Т при температурах $T = 5$ и 300 К. На рис. 3 приведены кривые зависимости намагниченности от магнитного поля для $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ и оксида кобальта Co_3O_4 . Зависимость $M(H)$ для Co_3O_4 в магнитоупорядоченном состоянии при $T = 5$ К имеет вид, типичный для поликристаллического антиферромагнетика, а при комнатной температуре — для парамагнетика. Намагниченность фазы $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ определена путем вычитания:

$M[\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}] = M[0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4] - M[0.23\text{Co}_3\text{O}_4]$. На рис. 4, *a* изображены кривые полевых зависимостей намагниченности при температурах $T = 5$ и 300 К. При $T = 5$ К соединение $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ находится в парамагнитном состоянии в магнитоэлектростатическом магнитном поле, создаваемом ближайшими ферромагнитными плоскостями оксидов кобальта Co_3O_4 . Поэтому часть спинов $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ находится в магнитоупорядоченном состоянии, а другая — в парамагнитном с весом x , и намагниченность описывается функцией Бриллюэна $M/N\mu_B = xgSB_S(gS\mu_B H/k_B T)$, которая представлена на рис. 4, *b* для спина иона кобальта $S = 2$. Различие теоретических и экспериментальных результатов обусловлено магнитным взаимодействием спинов двух фаз оксида кобальта и $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$. Доля парамагнитной фазы составляет $x = 0.78$; она определяется путем подгонки бриллюэновской функции к экспериментальным данным (рис. 4, *b*).

Взаимодействие спиновой и упругой подсистем проявляется в исследованиях методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Магнитный ион кобальта в обоих соединениях находится в тетраэдрическом окружении. Температурные зависимости g -фактора и ширины линии ЭПР для фазы $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ и оксида кобальта приведены на рис. 5. Экспериментальные дан-

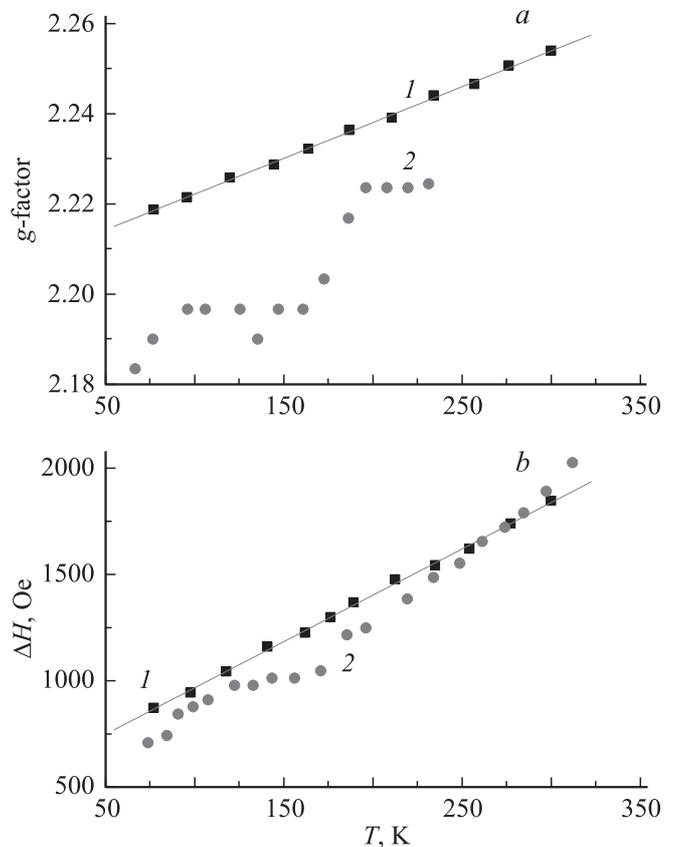


Рис. 5. Температурная зависимость g -фактора (*a*) и ширины линии ЭПР (*b*) для $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ (1) и Co_3O_4 (2) [13].

ные показывают, что при нагревании резонансное поле уменьшается, а величина g -фактора растет от $g = 2.22$ до 2.25. Рост g -фактора в оксиде кобальта на данный момент не имеет объяснения, а в $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, возможно, это связано с локальными структурными искажениями, индуцированными изменением валентности висмута, что приводит к понижению локальной симметрии. Ширина линии ЭПР в двух соединениях в пределах 16% совпадает. Она линейно растет с температурой, что указывает на взаимодействие спинов с фононами. Ширина линии ΔH для поликристаллического образца описывается уравнением $\Delta H = C/T\chi[K(T) + f(\tau)]$ [13], где C — константа Кюри, $K(T)$ — параметр, возникающий в результате спин-фононного взаимодействия, а $f(\tau)$ — критический вклад вблизи температуры Нееля, связанный с образованием ближнего магнитного порядка, $\tau = (T - T_N)/T_N$. Для $T \gg \Theta$ температурные зависимости ΔH и $K(T)$ совпадают. Форма линии ЭПР является немного асимметричной; так, полуширины линии $\Delta H_1/2$ и $\Delta H_2/2$ справа и слева от резонанса различаются на 10 Ое. Различие находится в пределах 1% от ширины линии и обусловлено близко лежащими резонансами от спинов кобальта в Co_3O_4 и $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, у которых g -факторы различаются также в пределах 1%. Релаксация спиновых моментов осуществляется через упругую систему. Трехвалентный ион кобальта относится к ян-теллеровским ионам, и орбитальное вырождение может быть снято вследствие динамического взаимодействия с модами колебаний тетраэдра или в результате орбитального упорядочения электронов. Каждый из этих факторов может привести к анизотропии спин-спиновых корреляционных функций, и отличие g -фактора от $g = 2$ пропорционально анизотропии обмена $\Delta g \sim ((J^z - J^\perp)/J^z)^2$.

4. Электрические свойства

Измерения электросопротивления были проведены компенсационным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 77–1000 К для двух образцов $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ и оксида кобальта Co_3O_4 . Кривая температурной зависимости электросопротивления для $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ существенно отличается от кривой для Co_3O_4 (рис. 6). Зависимость сопротивления Co_3O_4 в интервале температур $80 < T < 60$ К имеет немонотонный характер (рис. 6, *b*), наблюдаются изломы при $T = 250$ и 170 К, при этих же температурах наблюдаются резкие изменения величины g -фактора. Аномалии можно связать либо с образованием структурных искажений в решетке, либо со снятием вырождения колебательных мод октаэдра в результате электрон-фононного взаимодействия. При $T = 600$ К, вероятно, происходит переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние с возможными зарядовыми флуктуациями $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ [14], образующими электрон-дырочную пару, что приводит к изменению энергии активации $\Delta E = 0.31$ эВ. В области темпера-

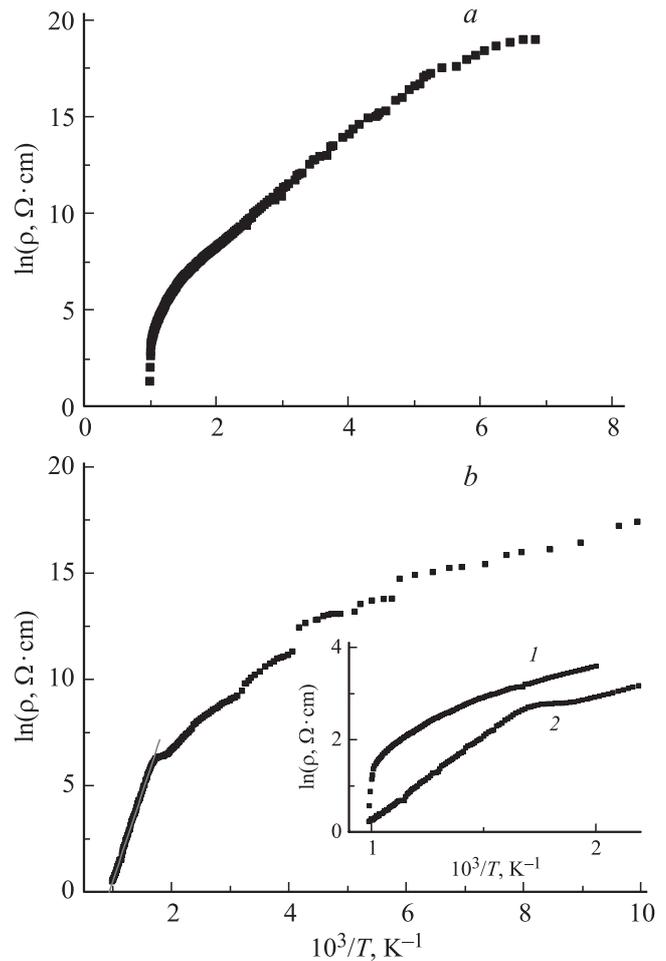


Рис. 6. Логарифм сопротивления $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (*a*) и Co_3O_4 (*b*) в зависимости от обратной температуры. На вставке — $\ln \rho$ в области температур $500 < T < 1000$ К: 1 — $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$, 2 — Co_3O_4 .

тур $520 < T < 600$ К для оксида кобальта наблюдается небольшое плато на температурной зависимости сопротивления, которое отсутствует в двухфазном соединении. Для соединения $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ сопротивление хорошо описывается экспоненциальной зависимостью в интервале температур $200 < T < 750$ К с энергией активации $\Delta E = 0.23$ эВ. При дальнейшем нагревании $\rho(T)$ резко уменьшается и в интервале температур $900 < T < T^* = 950$ К хорошо описывается степенной функцией $\ln \rho = A(1 - T/T^*)^{0.23}$, а в оксиде кобальта наблюдается линейная зависимость $\ln \rho$ от обратной температуры. Электросопротивление в Co_3O_4 на два порядка меньше, чем в $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ при $T < 1000$ К (вставка на рис. 6, *b*).

На рис. 7, *a* изображена температурная зависимость коэффициента Зеебека для двух соединений. Зависимости $\alpha(T)$ качественно различаются в области высоких температур $300 < T < 1000$ К. Так, величина термоэдс в Co_3O_4 растет при нагревании $T > 350$ К

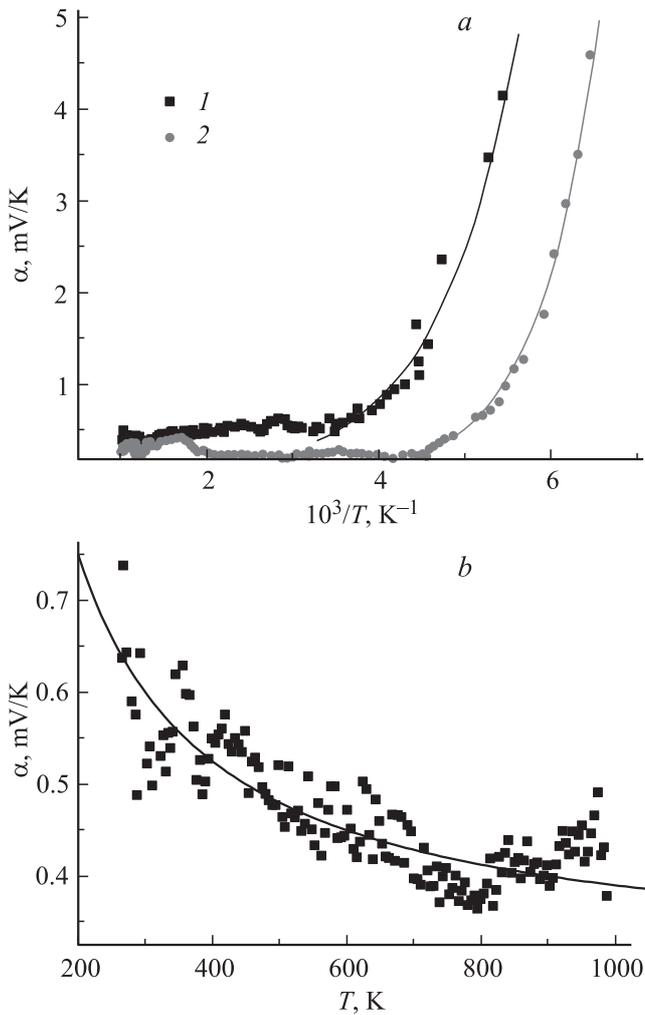


Рис. 7. *a*) Температурная зависимость коэффициента термоэдс α . $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (1) и Co_3O_4 (2). *b*) Аппроксимационная функция $\alpha = 162/T + 0.00027T$ (сплошная линия) зависимости термоэдс для $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (точки).

и достигает максимума при $T = 610$ К, тогда как в двухфазном соединении термоэдс уменьшается до температуры $T = 800$ К. При $T < 250$ К температурные зависимости термоэдс $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ и Co_3O_4 качественно подобны, и экспериментальные данные хорошо описываются экспоненциальной зависимостью $\alpha(T) = A \exp(\Theta_0/k_B T)$, где Θ_0 — энергия оптической моды, которая для данных соединений обусловлена коллективными модами колебаний тетраэдров с $\Theta_0 = 0.092$ eV для $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ и $\Theta_0 = 0.12$ eV для Co_3O_4 . Большие значения термоэдс при низких температурах связаны с эффектом увлечения электронов фононами. Для ионов кобальта характерны флуктуации заряда между орбиталями, что вызывает сильное взаимодействие с внутренним поляризационным полем, вызванным оптическими колебаниями, по сравнению с взаимодействием, связанным

с деформационным потенциалом. Температурная зависимость $\alpha(T)$ определяется температурными зависимостями фононного и электронного (дырочного) времен релаксации. Взаимодействие дырок с длинноволновыми акустическими фононами приводит к степенной зависимости $\alpha(T) \sim T^{-3.5}$ [15], которая проявляется в полупроводниках в области низких температур (50–100 К). Взаимодействие дырок с оптическими фононами существенно при более высоких температурах, а при $k_B T < \Theta_0/4$ число таких фононов в спектре колебаний экспоненциально падает $n_q \sim \exp(-\Theta_0/k_B T)$. Время релаксации носителя заряда на оптической моде обратно пропорционально числу фононов $\tau \sim 1/n_q$, поэтому можно ожидать для термоэдс экспоненциальную зависимость $\alpha(T) = A \exp(\Theta_0/k_B T)$ [15]. При повышении температуры $T > 250$ К термоэдс обусловлена электронами и описывается зависимостью $\alpha(T) = k_B/e(\Delta E/k_B T + \gamma k_B T)$ [16], где e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, $\gamma k_B T$ — средняя энергия, переносимая дырками, ΔE — энергия активации при прыжковом типе проводимости. На рис. 7, *b* показана

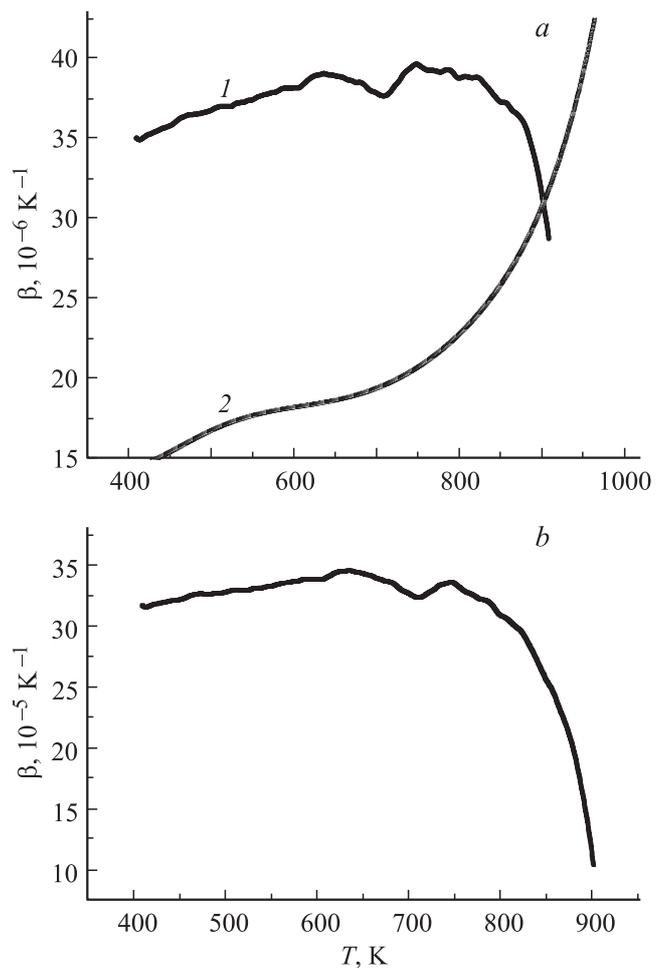


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения β $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$ (1) и Co_3O_4 (2) (*a*) и фазы $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ (*b*).

подгоночная функция $\alpha(T) = A/T + BT$ с $A = 162$ В, $B \approx 0.0003$ В/К, на основании которой найдены энергия активации $\Delta E = 0.16 \pm 0.015$ эВ и средняя кинетическая энергия носителей тока (дырок) порядка 10^{-3} эВ. В интервале температур $250 < T < 800$ К величина термоэдс монотонно уменьшается, достигая минимума при $T = 800$ К для $0.77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0.23\text{Co}_3\text{O}_4$. Согласно теоретическим результатам, термоэдс имеет минимум при $T_{\min} = \Delta E \sqrt{3(\pi - 2)/2\pi^2}$ для прыжковой проводимости по ближайшим соседям при условии $k_B T \ll \mu_0$ (μ_0 — химический потенциал) [17]. Энергия активации, найденная из температуры минимума, составляет $\Delta E = 0.17$ эВ. Аналогичное температурное поведение термоэдс наблюдалось в образцах $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ с прыжковым типом проводимости [18], где энергия активации, определенная по минимуму $\alpha(T)$, равна $\Delta E = 0.04$ эВ и имеет меньшее значение по сравнению с величиной $\Delta E = 0.076$ эВ, найденной из температурного хода проводимости. Таким образом, в области температур $T \sim 250$ К происходит кроссовер в термоэдс от фононного механизма к электронному.

Корреляцию структурных характеристик с кинетическими коэффициентами можно проследить на основе коэффициента теплового расширения образцов. На рис. 8 изображены температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения β для двух соединений. Хорошо видно, что величина объемного коэффициента теплового расширения для Co_3O_4 [14] в 2 раза меньше, чем для $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, при комнатных температурах. Нагревание индуцирует монотонный рост параметров решетки в Co_3O_4 с резким возрастанием при $T > 700$ К [14]. Этот эффект также объясняется спиновым внутриатомным переходом на ионе кобальта внутри октаэдра из низкоспинового (LS) основного

состояния электронной конфигурации в высокоспиновое (HS) состояние, связанным с изменением ионного радиуса кобальта от $R_{\text{LS}} = 0.053$ нм до $R_{\text{HS}} = 0.061$ нм [19]. В $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ решетка расширяется до $T = 630$ К, коэффициент объемного расширения β имеет локальный минимум при $T = 700$ К. Рост коэффициента теплового расширения в $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, возможно, вызван увеличением радиуса иона кобальта в тетраэдре в результате перераспределения электронной плотности между t_{2g} - и e_g -состояниями. Изменение зарядового состояния ионов висмута вызывает уменьшение ионного радиуса Bi^{4+} и соответственно приводит к уменьшению линейного размера решетки.

5. Модель

Рассмотрим схему расположения ионов висмута, ответственных за формирование электронно-структурного фазового перехода, в одной из плоскостей (рис. 9). Пятивалентный ион висмута окружен восьмью трехвалентными ионами висмута. Переход электрона с Bi^{3+} на ион Bi^{5+} можно интерпретировать как образование локализованного экситона в узле кубической решетки. Для перехода электрона между узлами необходимо изменение зарядового состояния от Bi^{4+} к Bi^{3+} . Используем простую модель с двумя узлами: на одном узле находится ион Bi^{3+} с заполненной, а на другом — Bi^{5+} с пустой $6s$ -оболочкой, в среднем один электрон на узел с концентрацией носителей заряда n_l . При перераспределении зарядов $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+} = \text{Bi}^{4+} + \text{Bi}^{4+}$ между соседними узлами два электрона переходят в зону проводимости, в которой концентрация электронов равна n_s . В рамках этих процессов выполняется закон сохранения заряда $n_l + n_s = 1$. Между электронами учтем

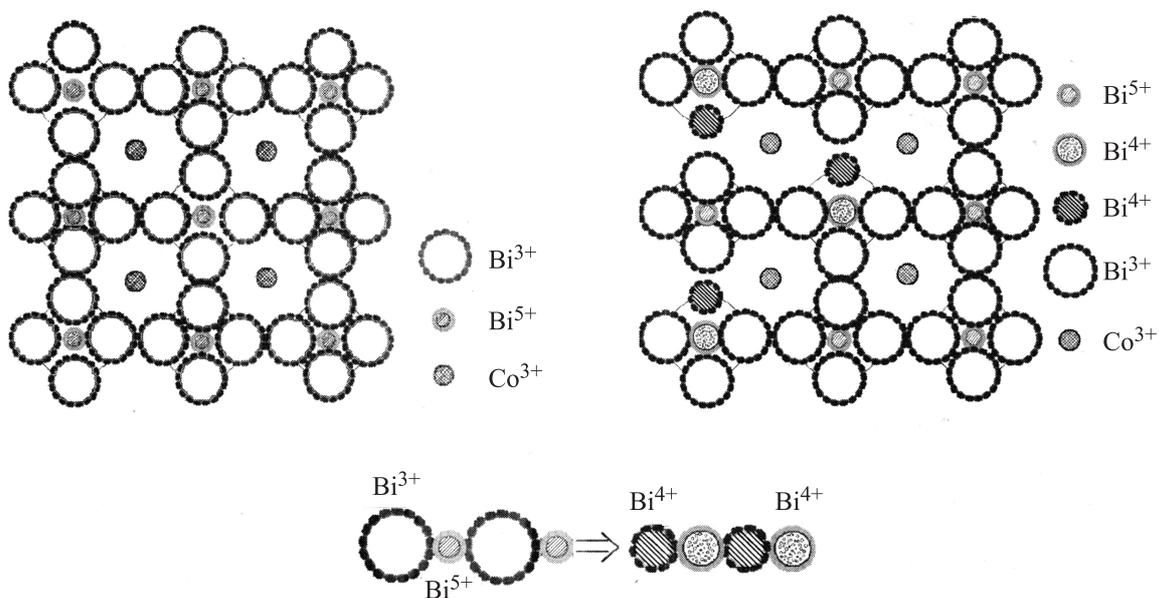


Рис. 9. Схема расположения ионов висмута и кобальта в решетке $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$.

кулоновское взаимодействие в виде $Gn_1n_s = G(1 - n_s)n_s$, тогда энергию системы представим в зависимости от числа зонных электронов $n_s = 1 - n_l$. Вклад в энергию от кинетической энергии s -электронов, заполняющих нижние состояния s -зоны, представим в виде $Wn^{5/3}$ [20], обменную энергию — как $Jn^{4/3}$. Энергию электронной системы можно представить в следующем виде [21]:

$$F_e = E_g n - Jn^{4/3} + Wn^{5/3} - Gn^2 - T(n \ln n - (1 - n) \ln(1 - n)),$$

где $E_g = E_0 - G$, E_0 — энергия электронов в ионах висмута, отсчитываемая от дна зоны проводимости; W — кинетическая энергия; последний член соответствует энтропийному вкладу в свободную энергию.

При абсолютном нуле температуры рост концентрации носителей тока в зоне проводимости может привести к фазовому переходу первого рода. Экспериментальные данные указывают на сильную корреляцию электронных и структурных характеристик. Поэтому в модели кроме электрон-электронного взаимодействия необходимо учесть электрон-решеточное взаимодействие [22]. Это связано с тем, что ионы разной валентности, между которыми происходит переход, имеют сильно различающиеся (на 15–20%) ионные радиусы. Соответственно электронный фазовый переход обычно сопровождается заметным изменением параметров решетки. Электрон-решеточное взаимодействие состоит из взаимодействия электронов с однородной

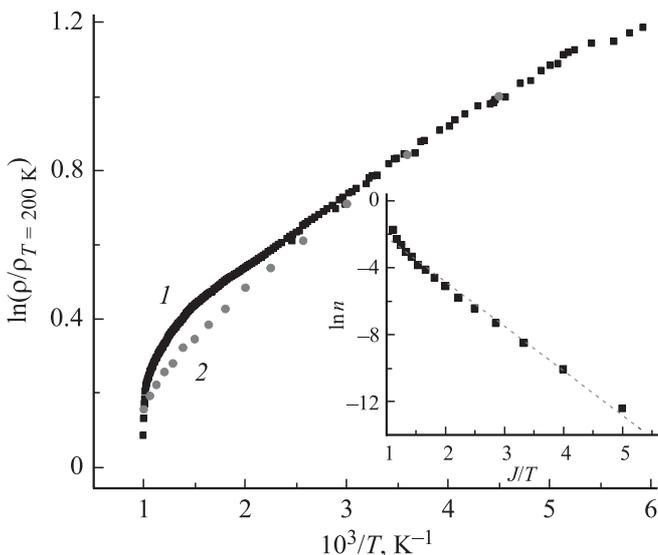


Рис. 10. Логарифм сопротивления, нормированного на величину сопротивления при $T = 200$ К, как функция обратной температуры. 1 — эксперимент, 2 — теоретический расчет. На вставке — концентрация электронов в зоне проводимости в зависимости от обратной температуры, вычисленная путем минимизации свободной энергии для $E/J = 2.5$, $W/J = 3$, $G/J = 0.6$, $\lambda/J = 0.5$, $k/J = 6$.

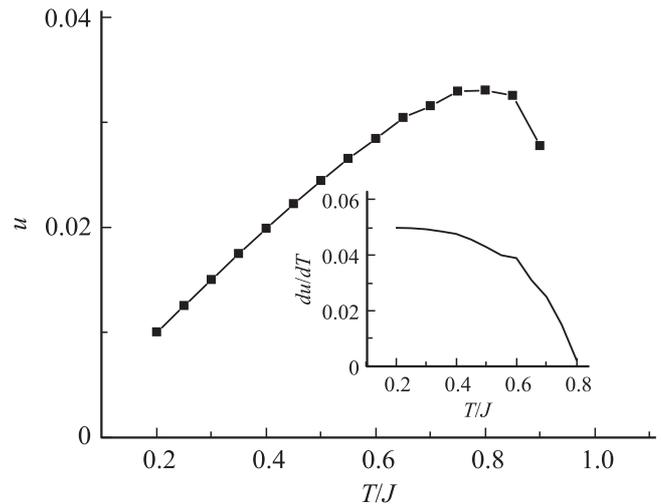


Рис. 11. Температурная зависимость относительного смещения ионов $u = b/2k^2 - \lambda n_s/k$. На вставке — производная смещения ионов по температуре du/dT , вычисленная с учетом зависимости концентрации электронов в зоне проводимости от температуры для $E/J = 2.5$, $W/J = 3$, $G/J = 0.6$, $\lambda/J = 0.5$, $k/J = 6$, $b/J = 1$.

деформацией и с фононами при заданной деформации. В приближении самосогласованного поля учтем взаимодействие электронов с однородной деформацией в линейном приближении по смещению иона. Полное выражение для свободной энергии имеет следующий вид: $F = F_e - \lambda n_s u + 1/2 k u^2$, где λ описывает электрон-решеточное взаимодействие, k — упругая константа решетки.

Зависимость относительного смещения иона и концентрации электронов в зоне проводимости от температуры определим путем минимизации свободной энергии по двум параметрам: $dF/du = 0$, $dF/dn = 0$. В результате получим трансцендентное уравнение, решение которого для концентраций n_s хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от обратной температуры (вставка к рис. 10). Для величины обменного взаимодействия $J = 900$ К вычисленная энергия активации $\Delta E = 0.21$ eV удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными $\Delta E = 0.23$ eV, найденными из проводимости для $Bi_{24}(CoBi)O_{40} \cdot 0.23Co_3O_4$ (рис. 6). Изменение параметров решетки в зависимости от температуры определяется двумя конкурирующими факторами: ангармонизмом колебаний ионов в решетке, обуславливающим ее расширение $u_a = b/2k^2$ (b — упругая константа при кубическом члене по величине смещения иона), и сжатием решетки в результате электрон-решеточного взаимодействия $u_c = \lambda n_s/k$. Результирующая величина смещения ионов $u = b/2k^2 - \lambda n_s/k$ приведена на рис. 11. Коэффициент теплового расширения был вычислен на основе производной смещения ионов по температуре du/dT , изображенной на вставке к рис. 11. Вычисленная температурная зависимость $du/dT(T)$ качественно согласуется с экспериментальными данными.

6. Заключение

В соединении $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$, содержащем ионы висмута Bi^{5+} и Bi^{3+} с заполненной и пустой $6s$ -оболочкой, магнитные свойства обусловлены ионами кобальта со слабым антиферромагнитным взаимодействием. В парамагнитном состоянии обнаружено сильное спин-фононное взаимодействие, которое приводит к росту ширины линии ЭПР. Установлен активационный тип проводимости с положительно заряженными носителями тока (дырками). Обнаружена область кроссовера термоэдс от фононного режима к электронному при нагревании образцов, а также монотонный рост термоэдс при $T > 800$ К. Найдено резкое уменьшение коэффициента теплового расширения кобальтита висмута при $T > 800$ К и установлена корреляция электрических и структурных свойств в твердом растворе в области температур $T = 800\text{--}1000$ К. Предложена модель перераспределения зарядов между ионами висмута с изменением радиусов ионов и параметра решетки без изменения симметрии решетки. В модели взаимодействующих электронов с решеткой в самосогласованном приближении молекулярного поля вычислены концентрации электронов в зоне проводимости и величины смещения ионов, температурная зависимость которых качественно согласуется с коэффициентом теплового расширения решетки.

Авторы искренне признательны Г.С. Патрину за содействие в проведении магнитных измерений, А.В. Воротынову за проведение резонансных измерений методом ЭПР и плодотворное обсуждение экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] A. Sadoc, B. Mercey. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 046 804 (2010).
- [2] F. Masee, S. de Jong, Y. Huang, W.K. Siu, I. Santoso, A. Mans, A.T. Boothroyd, D. Prabhakaran, R. Follath, A. Varykhalov, L. Patthey, M. Shi, J.B. Goedkoop, M.S. Golden. *Nature Phys.* **7**, 978 (2011).
- [3] K. Yamauchi. *Phys. Rev. B* **79**, 212 404 (2009).
- [4] A.A. Fursina, R.G.S. Sofin, I.V. Shvets, D. Natelson. *Phys. Rev. B* **81**, 045 123 (2010).
- [5] C.-S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama. *Mater. Chem. Phys.* **53**, 225 (1998).
- [6] R. Metselaar, R.E. J. van Tol, P. Piercy. *J. Solid State Chem.* **38**, 335 (1981).
- [7] N. Rangavital, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao. *J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 409 (1994).
- [8] Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, H. Itahara, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, D. Andreica, A. Amato. *Phys. Rev. B* **75**, 054 424 (2007).
- [9] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [10] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш. *ФТТ* **52**, 684 (2010).
- [11] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gashon. *J. Phase Equilibria Diffusion* **25**, 59 (2004).
- [12] S. Angelov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Atanasov. *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1157 (1990).
- [13] P. Dutta, M.S. Seehra, S. Thota, J. Kumar. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 015 218 (2008).
- [14] D. Broemme. Doctor thesis. „Physico-chemical investigations on Co–Mn-oxide spinels“. Technische Universität Eindhoven, Germany (1990). 140 p.
- [15] F.J. Blatt. *Physics of electronic conduction in solid*. McGraw-Hill Book Company (1968). 472 p.
- [16] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, М. (1981).
- [17] О.Е. Парфенов, Ф.А. Шклярчук. *ФТП* **41**, 1041 (2007).
- [18] H. Graener, M. Rosenberg, T.E. Whall, M.R. Jones. *Phil. Mag.* **40**, 389 (1979).
- [19] V.A.M. Brabers, A.D.D. Broemme. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 405 (1992).
- [20] L.M. Khriplovich, E.V. Kholopov, I.E. Paukov. *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 207 (1982).
- [21] E. Bucher, R.G. Maines. *Solid State Commun.* **11**, 1441 (1972).
- [22] Д.И. Хомский. *УФН* **129**, 443 (1979).