

УДК 30.07536.413.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{LaCoO}_3$ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОКУБИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

© 2022 г. Д. А. Серебренников<sup>а, \*</sup>, Е. С. Клементьев<sup>а</sup>, В. В. Сиколенко<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Научно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы”, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, 236016 Россия

<sup>б</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: dimafania@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

С помощью феноменологической псевдокубической модели исследованы термодинамические свойства системы  $\text{LaCoO}_3$ : теплоемкость, коэффициент теплового расширения, параметр Грюнайзена. Проведен количественный анализ межатомных расстояний, подтверждающий обоснованность применения псевдокубического приближения. Модель построена на основе экспериментальных данных плотности фононных состояний, при этом параметры силового межатомного взаимодействия заданы методом Борна фон Кармана и приведены в табл. 1. При использовании модели рассчитан решеточный вклад в теплоемкость вплоть до 1000 К. Произведена оценка аномального вклада в теплоемкость  $\text{LaCoO}_3$  в температурном интервале 0–1000 К. Впервые получена температурная зависимость параметра Грюнайзена аномального вклада в коэффициент теплового расширения  $\text{LaCoO}_3$  в диапазоне температур 0–200 К.

**Ключевые слова:** кобальтиты, теплоемкость, тепловое расширение, параметр Грюнайзена, динамика решетки, фононы, плотность фононных состояний.

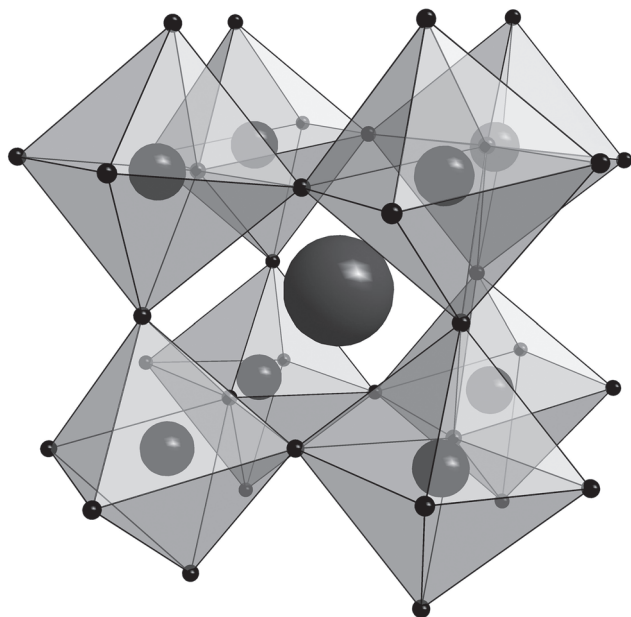
DOI: 10.31857/S102809602202011X

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой типа перовскита  $\text{RECoO}_3$  представляют значительный интерес в физике конденсированного состояния ввиду уникальности физических явлений и свойств. Классической системой является кобальтит лантана  $\text{LaCoO}_3$ , где ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , имеющие конфигурацию  $3d^6$ , могут находиться в разных спиновых состояниях. Считается, что при низких температурах основным состоянием системы является немагнитное низкоспиновое состояние (LS) ( $t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$ ). Дальнейшее увеличение температуры влечет за собой изменение спинового состояния, природа которого активно дискутируется. Предполагается, что термически возбужденное состояние может быть, как высокоспиновым состоянием (HS) ( $t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$ ), так и состоянием с промежуточным спином (IS) ( $t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$ ) [1].

При измерениях магнитной восприимчивости системы  $\text{LaCoO}_3$  наблюдаются две особенности при температурах 100 и 500 К соответственно. Предполагается, что при  $T = 100$  К система пере-

ходит в парамагнитное диэлектрическое состояние, а при  $T = 500$  К – в металлическое состояние [2]. Данные переходы однозначно связывают с изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Стоит отметить, что изменение спинового состояния также влечет за собой внушительные изменения в кристаллической структуре, поскольку радиус ионов  $\text{Co}^{3+}$  отличен для разных спиновых состояний ( $r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{IS}} = 0.560 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{HS}} = 0.610 \text{ \AA}$ ) [3]. Так радиус ионов  $\text{LS-Co}^{3+}$  с пустыми  $e_g$  орбиталями оказывается относительно мал по сравнению с радиусом ионов  $\text{IS-Co}^{3+}$  или  $\text{HS-Co}^{3+}$  с частично заполненными  $e_g$  орбиталями, что приводит к небольшому сжатию параметра решетки. Данные особенности обуславливают аномальную температурную зависимость коэффициента теплового расширения (КТР), демонстрирующую ярко выраженный пик в области примерно 50 К, нехарактерный для структурных аналогов [4]. Изучение термодинамических свойств системы, в частности теплового расширения, а также динамики кристаллической решетки в целом, позволяет в большей степени разобраться в физике системы  $\text{LaCoO}_3$ . Так, исследования методом рамановско-



**Рис. 1.** Псевдокубическая ячейка  $\text{LaCoO}_3$ . В центре ячейки располагается атом La. Атомы Co находятся в центре октаэдров, образованных атомами O.

го рассеяния показали anomальное поведение оптических фононов при температурах в области спинового перехода, что связывают с эффектом Яна–Теллера, предположительно имеющим место в IS-состоянии [5, 6]. Расширенные исследования фононов в системе были также проведены методом неупругого рассеяния нейтронов в работах [7–9].

Целью данной работы является исследование anomальных термодинамических свойств системы  $\text{LaCoO}_3$ , в частности коэффициента теплового расширения. В силу того, что ромбоэдрическое искажение кристалла является небольшим, за основу взято приближение псевдокубической элементарной ячейки. На основе данных по плотности фононных состояний построена феноменологическая модель  $\text{LaCoO}_3$ , позволяющая рассчитывать решеточный вклад в теплоемкость. Используя данные по теплоемкости и КТР  $\text{LaCoO}_3$ , впервые произведена оценка температурной зависимости параметра Грюнайзена anomального вклада в КТР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Псевдокубическое приближение*

Модель  $\text{LaCoO}_3$  имеет ромбоэдрическую искаженную структуру перовскита с пространственной группой  $R\bar{3}c$  (№ 167). Ромбоэдрическое искажение проявляется, в первую очередь, в определенном наклоне смежных октаэдров вдоль кубических осей, при этом сам октаэдр претерпевает лишь небольшие искажения (рис. 1).

Количественный анализ степени отклонения кристаллической решетки от кубической сингонии в зависимости от температуры представлен в работе [10]. В ней, в частности, показано, что отклонение угла  $\text{O–Co–O}$  от  $90^\circ$  не превышает  $1.4^\circ$  в широком диапазоне температур (4.2–1248 К). В настоящей работе проводится анализ межатомных взаимодействий, поэтому важно оценить, насколько сильно меняются расстояния между атомами при рассмотрении системы в рамках кубической симметрии с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$  (№ 221). Для этих целей мы использовали структурные данные при 5 К, представленные в работе [11]. Как уже отмечалось выше, искажения октаэдров  $\text{CoO}_6$  можно считать незначительными, поэтому основной акцент сделан на сравнение длин связей  $\text{La–O}$  и  $\text{La–Co}$ . Данные сведены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, часть межатомных связей в  $\text{LaCoO}_3$  оказываются немного длиннее или, наоборот, немного короче таковых при рассмотрении кристалла в псевдокубическом приближении. При этом средние значения длин связей оказываются примерно равными:  $3.2979 \text{ \AA}$  против  $3.2980 \text{ \AA}$  для связей типа  $\text{La–Co}$  и  $2.7004 \text{ \AA}$  против  $2.6928 \text{ \AA}$  для связей типа  $\text{La–O}$ . Данные оценки показывают, что при моделировании динамики кристаллической решетки  $\text{LaCoO}_3$  использование псевдокубического приближения является совершенно обоснованным. Небольшие вариации длин межатомных связей могут приводить к уширению пиков в плотности фононных состояний, однако кардинальным образом не могут изменить ее форму и, как следствие, оценку таких интегральных характеристик системы, как теплоемкость и т.п.

### *Моделирование динамики кристаллической решетки*

Используя псевдокубическое приближение, была построена феноменологическая модель  $\text{LaCoO}_3$  на основе подхода Борна фон Кармана. Суть подхода заключается в присвоении каждой межатомной связи эффективной силовой константы взаимодействия, отвечающей за продольную или поперечную жесткость данной связи. При этом атомы разных координационных сфер имеют свои собственные значения силовых констант, что позволяет качественно воспроизводить динамику решетки. Построение модели производилось в программной среде UNISOFT [12], параметры модели приведены в табл. 2, закон дисперсии фононов в высокосимметричных направлениях представлен на рис. 2.

В правой части рис. 2 приведена экспериментально определенная плотность фононных состояний (PhDOS) [7], а также PhDOS, рассчитанная

в рамках модели. Стоит отметить значительное сходство двух распределений, наибольшая разница приходится на области частот 6–9 и 11–13 ТГц, что, по-видимому, объясняется снятием вырождения дисперсионных кривых при ромбоэдрическом искажении ячейки, приводящим к уширению пиков. Так, например, в работе [8] приведена дисперсия акустических фононов, на которой можно отметить явное расщепление продольной и поперечной моды в направлении [111] с разницей в энергии порядка 3.5 мэВ при значениях  $q$ , близких к границе зоны Бриллюэна. В свою очередь, (в рамках модели) в направлении [111] ( $\Gamma$ – $R$ ) вырождения между акустическими модами не наблюдается, что создает высокоинтенсивный пик в плотности фононных состояний на частоте 5.8 ТГц.

*Термодинамические свойства*

Полученная плотность фононных состояний позволяет рассчитать решеточный вклад в теплоемкость  $\text{LaCoO}_3$  с помощью соотношения (1):

$$C_V = 3nR \int \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \sinh^{-2} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где  $n$  – количество атомов в элементарной ячейке,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана [13]. Стоит иметь в виду, что рассчитанная теплоемкость определяется только колебаниями атомов в решетке и не учитывает электронный или магнитный вклады в теплоемкость.

На рис. 3 приведен рассчитанный решеточный вклад в молярную теплоемкость  $\text{LaCoO}_3$  при постоянном объеме  $C_V$  в диапазоне температур 0–1000 К. Как следует из графика, при низких температурах теплоемкость описывается зависимостью  $1/T^3$ , в свою очередь, в области высоких температур теплоемкость стремится к пределу Дюлонга–Пти,

**Таблица 1.** Сравнение длин межатомных связей при рассмотрении структуры  $\text{LaCoO}_3$  в рамках  $R\bar{3}c$  симметрии и в рамках псевдокубического приближения с  $Pm\bar{3}m$  симметрией. Число после символа “ $\times$ ” определяет количество связей

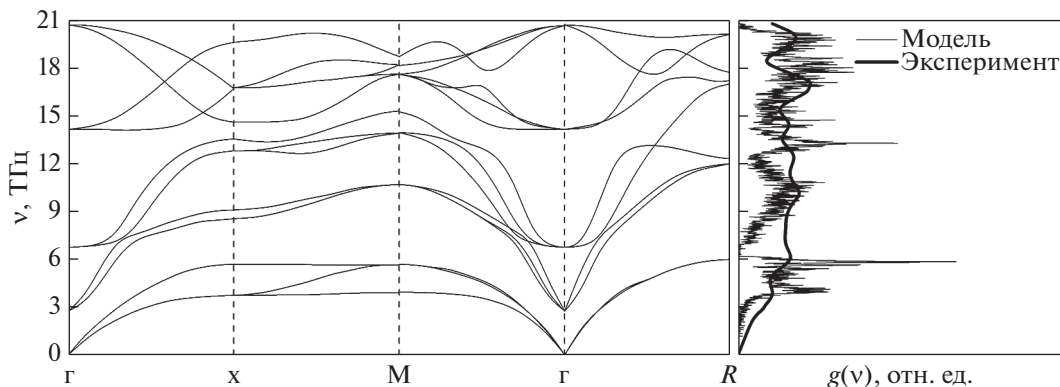
| Межатомная связь | Длина связи, Å  |   |
|------------------|---|---|
|                  | $R\bar{3}c$ симметрия                                       | $Pm\bar{3}m$ симметрия (псевдокубическое приближение) |
| La–Co            | $3.3146 \times 6$<br>$3.2478 \times 2$                      | $3.2980 \times 8$                                     |
| La–O             | $2.4274 \times 3$<br>$2.6876 \times 6$<br>$2.9988 \times 3$ | $2.6928 \times 12$                                    |

равному  $C_V = 3nkN_A = 124.7$  Дж/моль · К для системы с пятью атомами в элементарной ячейке.

Как уже отмечалось ранее, одной из особенностей системы  $\text{LaCoO}_3$  является аномальная температурная зависимость коэффициента теплового расширения (КТР), где наблюдается максимум КТР в низкотемпературной области, что является нехарактерным для изоструктурных аналогов [4]. Данная аномалия должна также отражаться и в температурной зависимости параметра Грюнайзена, являющегося связующим звеном между различными термодинамическими параметрами системы. В общем случае линейный коэффициент теплового расширения выражается как:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P, \quad (2)$$

где  $L$  – параметр решетки. В системах с аномалиями помимо решеточного вклада в КТР появляется также электронный или магнитный вклад:



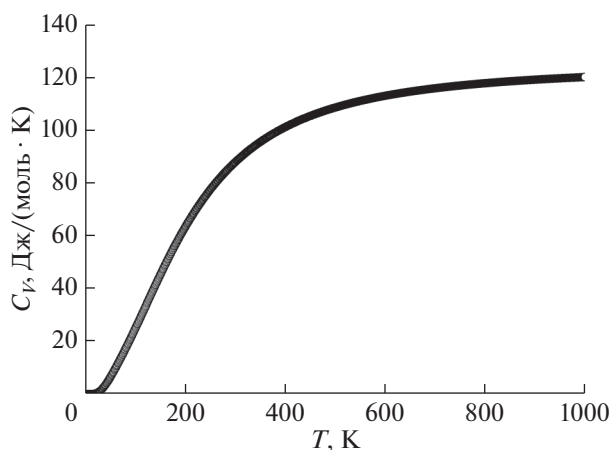
**Рис. 2.** Дисперсия фононов в высокосимметричных направлениях, а также плотность фононных состояний псевдокубической модели  $\text{LaCoO}_3$ , построенной на основе силовых констант, приведенных в табл. 2. Экспериментальные значения плотности фононных состояний использованы из работы [7].

**Таблица 2.** Параметры феноменологической модели  $\text{LaCoO}_3$ 

| Пространственная группа                      | № 221 $Pm\bar{3}m$   |                             |                           |                           |
|--|--|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Параметр решетки                             | 3.8273 Å   |                             |                           |                           |
| Типы позиций и координаты атомов             | La–6b – (0.5; 0.5; 0.5)<br>Co–1a – (0; 0; 0)<br>O–3d – (0.5; 0; 0), (0; 0.5; 0), (0; 0; 0.5) |                             |                           |                           |
| Силовые константы                            |  |                             |                           |                           |
| Взаимодействующие атомы, обозначение UNISOFT | Расстояние между атомами, Å  | Номер координационной сферы | Продольная константа, Н/м | Поперечная константа, Н/м |
| La–La  | 3.83   | 1                           | 43                        | 2                         |
|  | 5.42   | 2                           | 0                         | –2                        |
| Co–Co  | 3.83   | 1                           | 40                        | 35                        |
|  | 5.42   | 2                           | 5                         | 0                         |
| La–Co  | 3.32   | 1                           | 6                         | 20                        |
| La–Oa  | 2.71   | 1                           | 3                         | 1                         |
| Co–Oa  | 1.91   | 1                           | 0                         | 0                         |
| Oa–Oa  | 3.83   | 1                           | 13                        | 8                         |
| Oa–Ob  | 2.71   | 1                           | 5                         | 12                        |
|  | 4.69   | 2                           | 26                        | 0                         |

$$\alpha = \alpha_{\text{ph}} + \alpha_{\text{an}} = \frac{K_T}{3V} (C_{\text{ph}} \gamma_{\text{ph}} + C_{\text{an}} \gamma_{\text{an}}), \quad (3)$$

здесь  $K_T$  – изотермическая сжимаемость,  $V$  – молярный объем,  $C_{\text{ph}}$  – решеточный вклад в теплоемкость,  $\gamma_{\text{ph}}$  – решеточный параметр Грюнайзена,  $C_{\text{an}}$  – аномальный вклад в теплоемкость,  $\gamma_{\text{an}}$  – параметр Грюнайзена аномального вклада. С целью оценки последнего необходимо определиться с величиной аномального вклада в линейный КТР

**Рис. 3.** Рассчитанный решеточный вклад в молярную теплоемкость  $\text{LaCoO}_3$ .

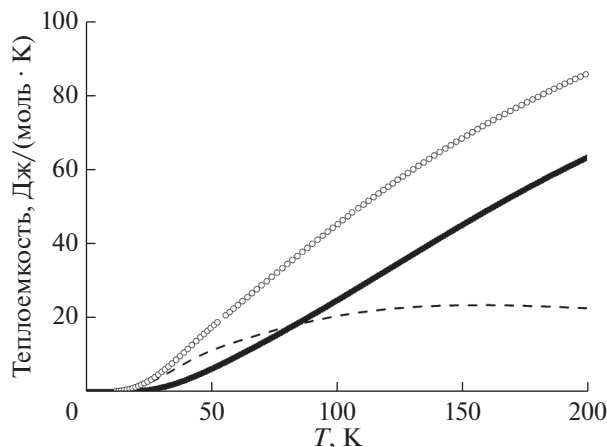
$\text{LaCoO}_3$ . Подобная оценка в диапазоне температур 0–200 К была произведена в работе [14] путем вычитания из КТР  $\text{LaCoO}_3$  КТР немагнитного аналога  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ , демонстрирующего монотонный рост  $\alpha$ . Параметр Грюнайзена аномального вклада теперь можно выразить как:

$$\gamma_{\text{an}} = \frac{3\alpha_{\text{an}}V}{K_T C_{\text{an}}}. \quad (4)$$

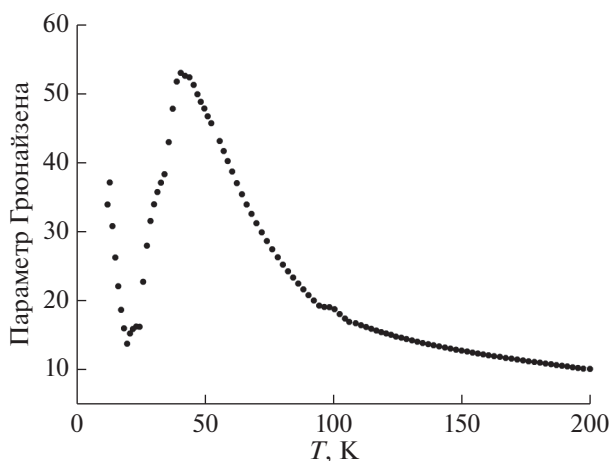
Построенная ранее псевдокубическая модель динамики кристаллической решетки  $\text{LaCoO}_3$  позволяет нам оценить размер аномального вклада в молярную теплоемкость. Для этого из экспериментально определенной теплоемкости [15] был вычтен решеточный вклад (рис. 4).

Стоит отметить, что экспериментально определенная молярная теплоемкость  $\text{LaCoO}_3$  была получена в работе [15] при постоянном давлении, в то время как рассчитанный решеточный вклад относится к теплоемкости при постоянном объеме, тем не менее, для твердых тел данная разница оказывается несущественной. Температурная зависимость параметра Грюнайзена аномального вклада была получена с помощью уравнения (4). В ходе расчета были использованы следующие параметры:  $B = 1/K_T = 150$  ГПа [16],  $V = 33.8 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль. Результаты расчетов приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, как и в случае линейного КТР, параметр Грюнайзена аномального вклада имеет



**Рис. 4.** Молярная теплоемкость системы  $\text{LaCoO}_3$  как функция температуры:  $\circ$  – экспериментальная теплоемкость [15],  $\bullet$  – решеточный вклад. Пунктирной линией обозначен аномальный вклад, полученный путем вычитания решеточного вклада из полной теплоемкости.



**Рис. 5.** Температурная зависимость параметра Грюнрайзена аномального вклада  $\text{LaCoO}_3$ .

максимум при температуре примерно 50 К, по-видимому, обусловленный частичной тепловой заселенностью  $e_g$  орбиталей ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы термодинамические свойства системы  $\text{LaCoO}_3$  с помощью псевдокубического приближения. На основе экспериментальной плотности фоновных состояний была построена феноменологическая модель  $\text{LaCoO}_3$ . Параметры силового межатомного взаимодействия, задающиеся с помощью модели Борна фон Кармана, приведены в табл. 2. При помощи модели рассчитан решеточный

вклад в теплоемкость вплоть до 1000 К. Произведена оценка аномального вклада в теплоемкость, впервые получена температурная зависимость параметра Грюнрайзена аномального вклада в коэффициент теплового расширения  $\text{LaCoO}_3$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Госзадания FZWM-2020-0008.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 287.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90107-0)
2. Laref A., Luo S.J. // J. of the Phys. Soc. of Japan. 2010. V. 6. P. 064702.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.064702>
3. Thakur R., Srivastava A., Thakur R.K., Gaur N.K. // J. Alloys and Comp. 2012. V. 516. P. 58.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.128>
4. Berggold K., Kriener M., Becker P., Benomar M., Reuther M., Zobel C., Lorenz T. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 134402.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134402>
5. Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. R8666.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R8666>
6. Ishikawa A., Nohara J., Sugai S. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 136401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.136401>
7. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kolesnikov A.I., Kazimirov V.Yu., Smirnov M.B., Jirak Z., Savenko B.N. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 214305.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214305>
8. Kobayashi Y., Naing T.S., Suzuki M., Akimitsu M., Asai K. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 174405.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174405>
9. Rybina A., Efimov V., Alekseev P., Troyanchuk I., Ivanov A., Sikolenko V., Clementyev E. // J. Surf. Invest. 2011, V. 5. P. 1140.  
<https://doi.org/10.1134/S102745101120111>
10. Thornton G., Tofield B., Hewat A. // J. Solid State Chemistry. 1986. V. 61. P. 301.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90035-6)
11. Radaelli P.G., Cheong S.-W. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094408.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094408>
12. Eckold G., Stein-Arsic M., Weber H.J. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. P. 134–139.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889887086977>
13. Solyom J. Fundamentals of the Physics of Solids, vol. 1: Structure and Dynamics, Structure and Dynamics: Springer, 2007.
14. Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Gruninger M., Lorenz T. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 020402(R).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.020402>
15. Stolen S., Gronvold F., Brinks H. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 365.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14103>
16. Vogt T., Hriljac J., Hyatt N., Woodward P. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 140401(R).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.140401>

## Investigation of Anomalous Thermodynamic Properties of LaCoO<sub>3</sub> System Based on Pseudo-Cubic Approximation

D. A. Serebrennikov<sup>1, \*</sup>, E. S. Clementyev<sup>1</sup>, and V. V. Sikolenko<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Scientific and Educational Center “Functional Nanomaterials” of the I. Kant Baltic Federal University (BFU), Kaliningrad, 236016 Russia

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

\*e-mail: dimafania@mail.ru

The thermodynamic properties, such as specific heat, thermal expansion and Grüneisen parameter, of LaCoO<sub>3</sub> system have been studied using the phenomenological pseudo-cubic model. The validity of the model was confirmed by the quantitative analysis of the interatomic distances. The model is based on the phonon density of states experimental data, the parameters of interatomic interactions have been defined using Born von Karman method and presented in the table. Lattice contribution to the specific heat up to 1000 K has been calculated using the model. An estimation of the anomalous contribution to the specific heat has been performed in the temperature range 0–1000 K. A temperature dependence of Grüneisen parameter of anomalous contribution to the thermal expansion of LaCoO<sub>3</sub> system has been defined in the temperature range 0–200 K for the first time.

**Keywords:** cobaltite's, specific heat, thermal expansion, Grüneisen parameter, lattice dynamics, phonons, density of phonon states.