

Diss. ETH No. 16611

Neutron Diffraction Study of Cobaltite Systems

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

SABINE STREULE
Dipl. Phys. ETH Zürich
born July 13, 1975
citizen of Ennetbaden (AG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H.R. Ott, examiner
Dr. J. Mesot, co-examiner
Prof. Dr. R. Nesper, co-examiner

2006

Abstract

The cobaltites $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ were discovered in 1957 and in 1970 magnetic order was first reported in a cobaltite. These materials attracted attention because of their possible applications as oxidation catalysts, gas sensors and oxygen separation membranes due to their stability in a wide range of oxygen content, high oxygen diffusivity and electron conduction. In 1997, magnetoresistance was found in newly synthesized Co-compounds ($R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.4}$; $Ln = \text{Eu, Gd}$), which lead to enhanced interest because of their potential in improving magnetic data storage. When superconductivity was found in hydrated $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ in 2003, cobaltites received even more attention.

The crystal structure of all these materials derives from the perovskite structure, but various superstructures are also observed. The structure of $Ln\text{CoO}_{3-\delta}$ ($Ln = \text{Lanthanid}$) type cobaltites is three dimensional (3D), while a layered (2D) structure is adopted by the $Ln\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ compounds. Whereas the crystallographic structures for Co-compounds with an integer number of oxygen ions per unit formula are well known, no consensus has been reached for non-integer compounds. Knowledge of the crystallographic structure of a compound is of particular importance for determining magnetic structures, since these two properties are closely related.

The magnetic structures, especially of the layered cobaltite compounds with oxygen content of 5.5 per unit formula, are still debated. The determination of the magnetic structure is a complex task, because, contrary to other materials, the Co ion in these materials can be in different spin states. This is due to the fact that in cobaltites the crystal field splitting of the Co ion's $3d$ energy level and the Hund's rule intra-atomic exchange energy are of the same order of magnitude. Therefore, the electrons in the Co ion $3d$ shell can be distributed among the $3d$ orbitals not necessarily according to Hund's rule, but in two additional ways. This leads to three so-called spin states that a Co ion can adopt.

Regarding electronic transport properties, the cobaltites, depending on oxygen content, either belong to the class of bad metals or semiconductors (with the exception of the metallic SrCoO_3 compound). The cobaltites are mixed valent materials, which means that the Co ions can carry different charges. The ratio between different Co ionic configurations is determined by the oxygen content, following the charge neutrality condition.

Changes in the crystallographic and magnetic structures as well as in the spin states and the electronic transport properties can be evoked by varying several parameters, of either intrinsic (oxygen content, lanthanide doping) or extrinsic nature (temperature, pressure, magnetic field). Since only small changes of a parameter can cause a structural, magnetic or electronic transition, it does not come as a surprise that a variety of contradictory models exist, e.g. on crystallographic structures. Detailed studies are therefore urgently needed to clarify the influence of each parameter on the properties of the Co-compounds. In the present work, special emphasis has been put on the **oxygen content and oxygen ordering influence** onto the crystallographic, magnetic and electronic properties of various cobaltites:

- 1) A series of 3D samples $\text{Ho}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ with varying oxygen content was studied in detail. An important result is the finding of very clear charge ordering of the Co^{3+} and Co^{4+} ions due to a particularly simple 1-dimensional deformation pattern of alternating elongated and compressed CoO_6 octahedra (Chapter 3.4).
- 2) As a consequence of charge ordering in 3D cobaltites, all measured magnetic structures can naturally be explained within a simple superexchange scheme (Chapter 3.5).
- 3) 2D samples $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ have been synthesized under two different conditions (quenched and slowly cooled). Large differences in both crystallographic and magnetic properties were found. In contrast to reports in the literature, we show that lattice parameter anomalies alone are not sufficient to infer the existence of long range oxygen/vacancy ordering (Chapter 4.3.1).
- 4) A purely structural transition in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ has been discovered at $T_{OD} = 776$ K, which is characterized by the loss of oxygen ordering. Studies of the transport properties in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.16 \leq \delta \leq 0.50$) lead to the conclusion that the conduction in all these material is best described by thermally activated hole mobility (Chapter 4.3.3).

The measurements were mostly performed with neutron scattering instruments. Neutrons are the ideal probe to be used in the present work, because they are sensitive to oxygen positions and occupancies and allow to reliably determine magnetic structures. Complementary measurements include x-ray diffraction (crystallographic structure determination), macroscopic magnetization measurements (sample characterization) and transport measurements. A short introduction to the experimental techniques is given in Chapter 2.

Zusammenfassung

Die Kobaltite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ wurden 1957 entdeckt, und 1970 wurde das erste Mal über magnetische Ordnung in einem solchen Material berichtet. Kobaltite sind interessant, weil sie in verschiedenen Gebieten eine Anwendung finden könnten. Aufgrund ihrer hohen Sauerstoffdiffusivität, Elektronenleitung und ihres Sauerstoffgehaltes, der über einen weiten Bereich stabil ist, haben sie Potential als Oxidationskatalysatoren, Gassensoren oder Sauerstofftrennmembrane eingesetzt zu werden. Im Jahre 1997 wurde ausserdem an einer neu hergestellten Co-Verbindung ($R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.4}$; $R = \text{Eu, Gd}$) ein Magnetwiderstand gemessen. Damit wuchs das Interesse an Kobaltiten, da diese Eigenschaft sie zu Kandidaten für die magnetische Datenspeicherung machte. In hydratisiertem $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ wurde 2003 Supraleitung festgestellt, worauf die Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Kobaltite weiter intensiviert wurde.

Die Kristallstruktur der Co-Verbindungen lässt sich von der Perovskitstruktur ableiten, wobei auch verschiedene Superstrukturen auftreten. Man unterscheidet zwischen den drei-dimensionalen (3D) $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanid}$) und den zwei-dimensionalen (2D) $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Kobaltiten. Die Kristallstrukturen der Materialien mit ganzzahligem Sauerstoffgehalt pro Einheitszelle sind eindeutig bestimmt. Für Verbindungen mit nicht-ganzzahligem Sauerstoffgehalt sind die Meinungen jedoch verschieden. Vor allem für die Bestimmung der magnetischen Strukturen ist es wichtig den Aufbau der Einheitszelle zu kennen, denn diese zwei Strukturen sind eng verknüpft.

Die magnetischen Strukturen, vorallem die der zwei dimensional Kobaltite mit Sauerstoffgehalt 5.5, sind noch stark kontrovers. Es ist schwierig, die magnetische Struktur zu bestimmen, da das Co Ion verschiedene Spin Zustände annehmen kann. Diese Eigenschaft ist speziell für Co Ionen in Kobaltiten und rührt daher, dass in Kobaltiten die Kristallfeldaufspaltung der $3d$ Energieniveaus des Co Ions und die intra-atomare Hund'sche-Regel-Austauschwechselwirkung von der gleichen Grössenordnung sind. Diese gleiche Grössenordnung hat zur Folge, dass die sechs Elektronen in der Co $3d$ Schale, nicht unbedingt die Hund'sche Regel befolgen müssen, um die Energieniveaus zu besetzen. Insgesamt gibt es drei verschiedene Möglichkeiten, die Niveaus zu besetzen, was zu drei verschiedenen Spinzuständen führt.

Abhängig vom Sauerstoffgehalt sind die Kobaltite bei Raumtemperatur sogenannte schlechte Metalle oder Halbleiter, eine Ausnahme ist die metallische SrCoO_3 Verbindung. Kobaltite gehören zu den Materialien mit gemischter Wertigkeit, d.h. eine Verbindung kann aus Co Ionen verschiedener Ladungen bestehen. Ausgehend vom Sauerstoffgehalt einer Verbindung wird das Verhältnis zwischen Co Ionen verschiedener Ladungen durch die Bedingung der Ladungsneutralität bestimmt.

Man kann eine Änderung der Kristall- und Magnetstruktur, der elektronischen Eigenschaften, sowie der Spinzustände hervorrufen, indem man verschiedene Parameter ändert. Diese sind entweder materialspezifisch (Sauerstoffgehalt, Lanthanid-dotierung) oder von aussen einwirkend (Temperatur, Druck, magnetisches Feld). Da nur kleine Änderungen eines Parameters genügen, um die strukturelle, magnetische oder elektronische Eigenschaft des Materials zu verändern, ist

es nicht erstaunlich, dass widersprüchliche Modelle existieren, z.B. was die Kristallstruktur anbelangt. Es braucht daher ausführliche Untersuchungen des Einflusses jedes Parameters auf die Eigenschaften der Co-Verbindungen. Diese Arbeit konzentriert sich auf den **Einfluss des Sauerstoffgehalts und der Sauerstoffordnung** auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Kobaltite:

- 1) Eine Reihe von 3D Proben $\text{Ho}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.15 \leq \delta \leq 0.49$) wurde untersucht. Ein wesentliches Resultat ist die Entdeckung von Ladungsordnung der Co^{3+} und Co^{4+} Ionen im Bereich $0.19 \leq \delta \leq 0.31$. Die Ordnung basiert auf ausgedehnter und komprimierter CoO_6 Oktaedern, die sich entlang einer Kristallrichtung abwechseln (Kapitel 3.4).
- 2) Aufgrund der Ladungsordnung in diesen 3D Kobaltiten lässt sich deren magnetische Struktur erklären durch die Super-Austauschwechselwirkung alleine erklären (Kapitel 3.5).
- 3) Eine Reihe $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Proben ($0.17 \leq \delta \leq 0.79$) wurde unter zwei Bedingungen hergestellt (schnell und langsam abgekühlt). In Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und der Herstellungsart wurden grosse Unterschiede in den strukturellen und magnetischen Eigenschaften festgestellt. Unsere Untersuchungen zeigen, dass man aus Anomalien der Gitterparameter nicht automatisch auf Sauerstoffordnung schliessen kann, wie dies bisher angenommen wurde (Kapitel 4.3.1).
- 4) In 2D $\text{PrBaCoO}_{5.48}$ wurde ein rein struktureller Übergang bei $T_{OD} = 776$ K gefunden. Bei dieser Temperatur geht die Sauerstoffordnung verloren. Untersuchungen der Transporteigenschaften von $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.16 \leq \delta \leq 0.50$) zeigen, dass die Leitfähigkeit in diesen Materialien am besten durch thermisch aktivierte Lochbeweglichkeit beschrieben wird (Kapitel 4.3.3).

Die Messungen basierten vor allem auf der Neutronenstreuung. Neutronen sind die ideale Messmethode für diese Arbeit, da sich einerseits Sauerstoffpositionen und -besetzungen und andererseits auch magnetische Strukturen zuverlässig bestimmen lassen. Zusätzliche Experimente umfassen Röntgenstreuung (Kristallstrukturbestimmung), makroskopische Magnetisierungsmessungen (Probencharakterisierung) and Transportmessungen. Eine kurze Einführung in die experimentellen Techniken wird in Kapitel 2 gegeben.