

УДК 537.622

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ
КОБАЛЬТИТОВ $RE_{0.5}SR_{0.5}COO_{3-\delta}$ (RE – LA, PR) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
УСЛОВИЙ СИНТЕЗА**

©**Н.В. Терешко**, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**М.В. Бушинский**, кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**О.С. Мантыцкая**, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**Р.А. Лановский**, младший научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**А.В. Никитин**, младший научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**А.Н. Чобот**, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г.
Минск, Беларусь

©**Д.П. Козленко**, доктор физ.-мат. наук, начальник научно-экспериментального отдела
нейтронных исследований конденсированных сред лаборатории нейтронной физики им.
И.М.Франка

Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

©**С.А. Василевский**, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и методики
преподавания физики

УО «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»,
Минск Беларусь

Ключевые слова: перовскиты, магнитные фазовые переходы, кристаллическая структура, электросопротивление.

Аннотация: в статье рассматривается взаимосвязь кристаллической структуры и магнитного состояния в анион-дефицитных кобальтитах, полученных различными методами.

**CRYSTAL STRUCTURE, MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES
OF ANION-DEFICIENT COBALTITES $RE_{0.5}SR_{0.5}COO_{3-\delta}$ (RE – LA, PR)
DEPENDING ON SYNTHESIS CONDITIONS**

N.V. Tereshko, candidate of Phys.-Math Sciences, Senior Researcher
Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus

M.V. Bushinsky, candidate of Phys.-Math sciences, Leading researcher
Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials

Science, Minsk, Belarus

O.S. Mantytskaya, candidate of Phys.-Math Sciences, Senior Researcher

Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

R.A. Lanovsky, Junior Researcher

Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

V.V. Fedotova, candidate of Phys.-Math Sciences, Senior Researcher

Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

A.V. Nikitin, Junior Researcher

Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

A.N. Chobot, candidate of Phys.-Math Sciences, Senior Researcher

Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

D.P. Kozlenko, doctor of Phys.-Math Sciences, Head of Department of Neutron Scattering

Investigations of Condensed Matter Frank Laboratory of Neutron Physics

Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

S.A. Vasilevsky, candidate of Phys.-Math Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Methods of Teaching Physics

Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, Minsk Belarus

Keywords: perovskites, magnetic phase transitions, crystal structure, electrical resistance.

Abstract: The article considers the relationship between the crystal structure and the magnetic state in anion-deficient cobaltites obtained by various methods.

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита вызывают повышенный интерес исследователей благодаря большому разнообразию их магнитных и электрических свойств, интересных как с фундаментальной, так и практической точки зрения [1-2]. Исследования изменений кристаллической и магнитной структуры в кобальтитах редкоземельных элементов со структурой перовскита путем изменения размерных характеристик позволит прогнозировать их магнитные и электрические свойства, необходимые для практического применения этих материалов.

Синтез поликристаллических образцов редкоземельных оксидов кобальта $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Re – La, Pr) методом твердофазных реакций проводился в два этапа. Образцы обжигались при температуре 1000 °С в течение 23 часов и охлаждались с печью до комнатной температуры. Затем полученные образцы подвергались последующему помолу на планетарной мельнице. Синтез образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ проводился при температуре 1150-1270 °С в течение 2 часов, а образцов $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – 1100-1170 °С на воздухе в течение 12 часов с последующим охлаждением со скоростью 30 °С/час.

Для получения наноразмерных поликристаллических образцов редкоземельных оксидов кобальта $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Re – La, Pr) в качестве исходных реагентов были взяты нитраты $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, оксид празеодима и карбонат SrCO_3 высокой чистоты и применен модифицированный

цитратный золь-гель метод [3-4]. Полученный черный порошок измельчали, помещали в тигель и отжигали при температуре 500°C в течении 24 часов. Затем его прессовали в таблетки диаметром 10 – 20 мм и толщиной 3 – 5 мм, которые отжигали при температурах от 800 до 1100°C с шагом в 100°C в течение 48 часов.

Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Re = Pr, La), полученных золь-гель методом и по обычной керамической технологии при разных температурах и времени синтеза, проводилось на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (линия CuK_α). Уточнение параметров кристаллической решетки полученных составов проводилось по методу Ле-Бейля с применением программы FullProf [5].

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальный и рассчитанный спектры рентгеновской дифракции полученных разными методами образцов. Показано, что увеличение температуры синтеза ведет к изменению кристаллической структуры полученных образцов. Кристаллическая структура Pr-содержащих образцов с увеличением температуры синтеза изменяется от моноклинной (простр. группа $P2_1/n$) к ромбоэдрической (простр. группа $R\bar{3}c$). Для La-содержащих образцов увеличение температуры синтеза ведет к изменению структуры из орторомбической (простр. группа $Cmma$) к ромбоэдрической (простр. группа $R\bar{3}c$). Кроме того, образцы, полученные при температуре 1000 °C, содержат некоторое количество примесной фазы $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, которая исчезает с повышением температуры синтеза.

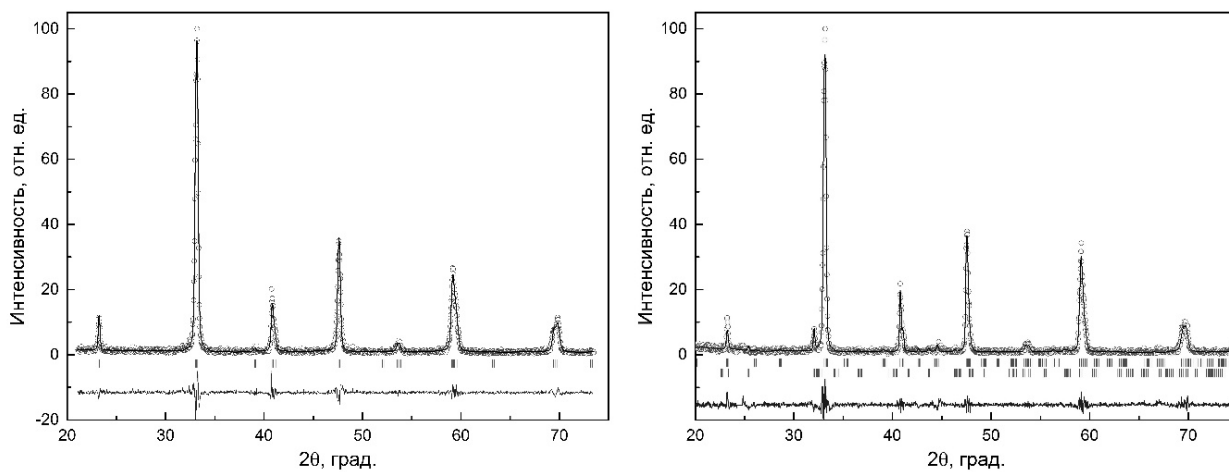


Рисунок 1. Наблюдаемый и рассчитанный спектры рентгеновской дифракции образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, синтезированного при 1190°C 12 часов (слева) и синтезированного золь-гель методом при температуре 1000 °C 48 часов (справа). Нижний ряд штрихов соответствует примесной фазе $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ и

Результаты расчета параметров элементарной ячейки представлены в таблице 1.

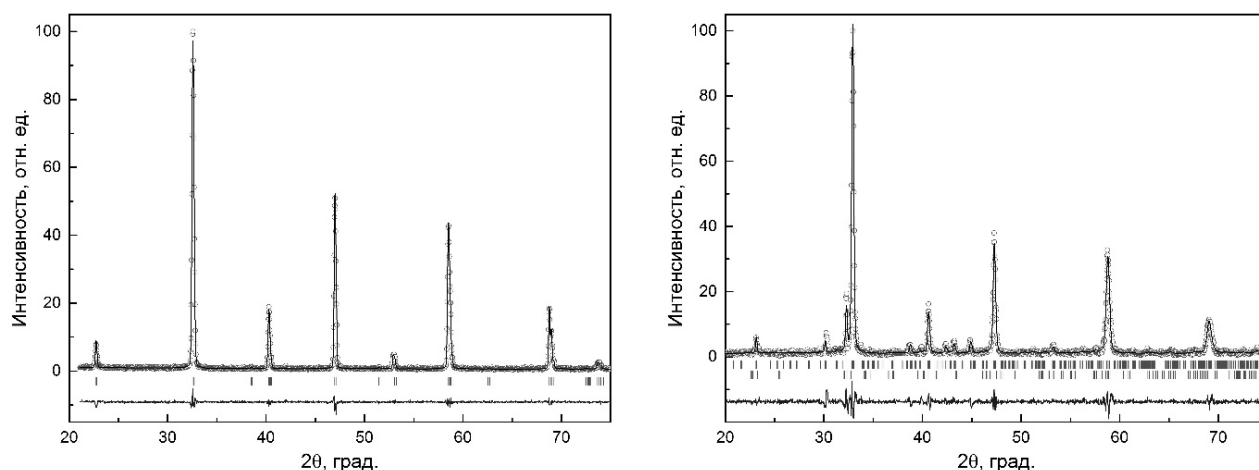


Рисунок 2. Наблюдаемый и рассчитанный спектры рентгеновской дифракции образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, синтезированного при 1270°C 2 часа (слева) и синтезированного золь-гель методом при температуре 1000°C 48 часов (справа). Нижний ряд штрихов соответствует примесной фазе $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$

Таблица 1.

Параметры элементарной ячейки исследованных образцов состава $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$

Re	Условия синтеза	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град.}$	$V, \text{Å}^3$
Pr	1190°C 12 ч.	$R\bar{3}c$	5.404(5)	5.404(5)	13.142(5)		332.4(6)
Pr	1000°C 48 ч.	$P2_1/n$	5.363(1)	7.628(1)	5.412(9)	90.34(1)	221.4(6)
La	1270°C 2 ч.	$R\bar{3}c$	5.421(1)	5.421(1)	13.210(9)		336.3(3)
La	1000°C 48 ч.	$Cmma$	10.902(2)	15.375(2)	10.867(2)		1821.7(4)

Исследования температурных и магнитопольевых зависимостей намагниченности полученных образцов были выполнены на вибрационном магнитометре универсальной измерительной системы компании «Cryogenic Ltd» (Великобритания, Лондон) в температурном интервале от 5 К до 320 К и в магнитных полях до 14 Тл. Электропроводность измерялась стандартным четырех контактным методом на этой же установке, которая включала дополнительно источник тока KEITHLEY 2400 и нановольтметр KEITHLEY 2182A. Для измерения образец вытачивался в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами $2 \times 2 \times 10$ мм.

На рисунке 3 изображены температурные и полевые зависимости намагниченности для образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного золь-гель методом. Температура магнитного упорядочения составляет около 225К, а спонтанная намагниченность при 5К – около $1.2\mu_B$ на ион кобальта, что немного меньше, чем для случая чисто ферромагнитного упорядочения и промежуточного спинового состояния иона кобальта Co^{3+} . Такое значение спонтанной намагниченности свидетельствует о магнитной неоднородности

таких образцов.

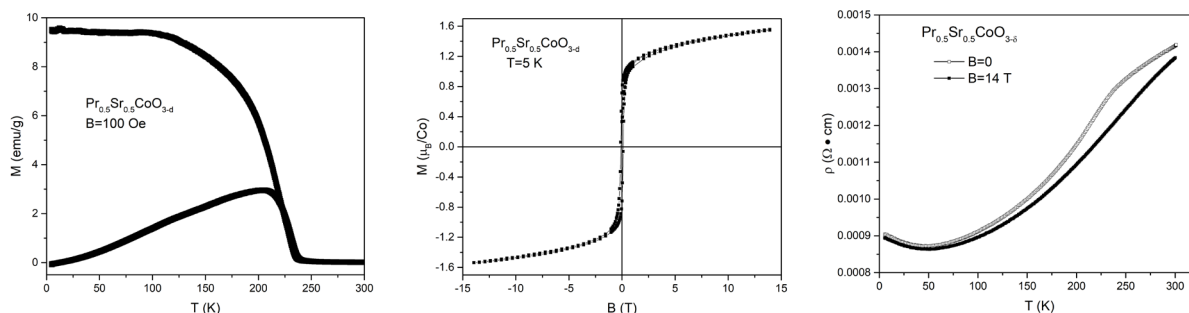


Рисунок 3. Температурные и полевая зависимости намагниченности, температурные зависимости удельного сопротивления для образца состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного по золь-гель методу (1000 °C 48 часов)

Температурные зависимости удельного сопротивления образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (рис.3), приготовленного по золь-гель методу, свидетельствуют, что на электропроводность оказывает влияние размер зерен в наноструктурированных образцах. За металлический тип проводимости отвечают ионы кобальта Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии. Загиб к полупроводниковому типу проводимости при низкой температуре обеспечивается размерным эффектом. Поэтому на рисунке 4 мы наблюдаем чисто металлический тип проводимости, а на полевой зависимости наблюдается максимальное значение спонтанной намагниченности для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

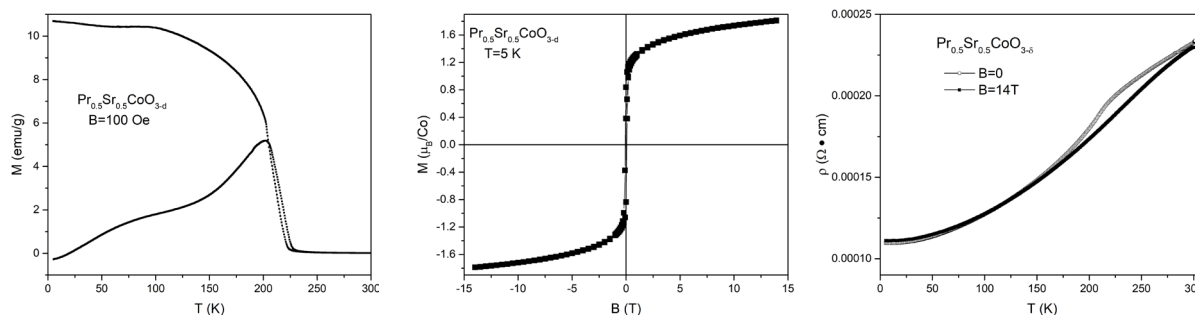


Рисунок 4. Температурные и полевая зависимости намагниченности, температурные зависимости удельного сопротивления для образца состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного твердофазным синтезом (1190 °C 12 часов)

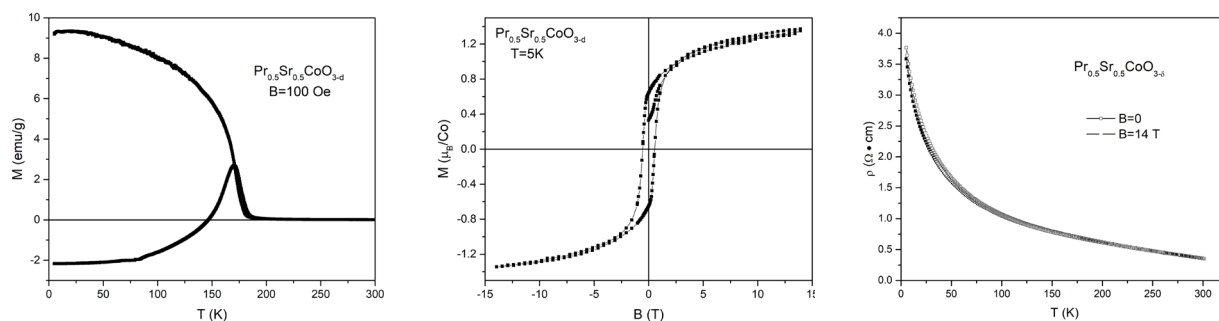


Рисунок 5. Температурные и полевая зависимости намагниченности, температурные зависимости удельного сопротивления для образца состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного по золь-гель методу ($1100\text{ }^\circ\text{C}$ 24 часа с медленным охлаждением, выполняя выдержку при двух промежуточных температурах)

В образцах $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, полученных при условиях, обеспечивающих высокое содержание кислорода, наблюдается появление антиферромагнитной фазы, которая ведет к уменьшению температуры магнитного упорядочения (рис.5), изменению характера полевых зависимостей намагниченности, а именно наличию гистерезиса, и увеличению удельного сопротивления на 2-3 порядка (рис.5).

Проведенные нами исследования магнитных свойств и электропроводности образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, полученных по твердотельной технологии и золь-гель, представлены на рисунках 6 и 7.

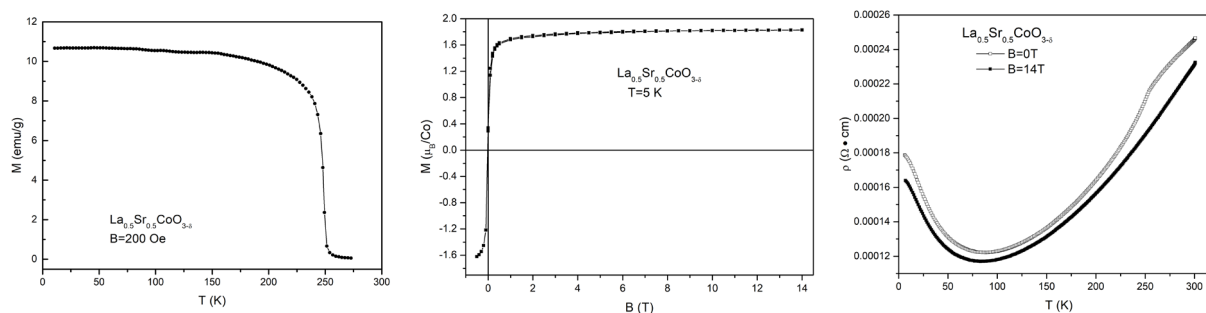


Рисунок 6. Температурные и полевая зависимости намагниченности, температурные зависимости удельного сопротивления для образца состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного твердофазным синтезом ($1270\text{ }^\circ\text{C}$ 2 часа)

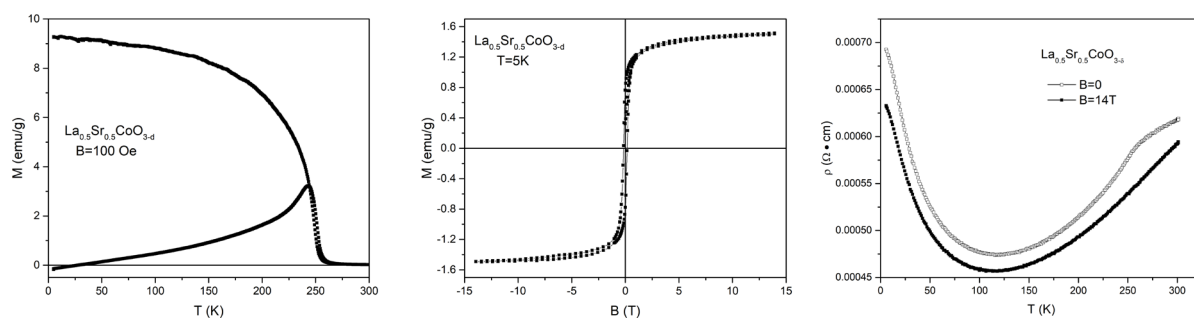


Рисунок 7. Температурные и полевая зависимости намагниченности, температурные зависимости удельного сопротивления для образца состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, приготовленного по золь-гель методу (1000 °C 48 часов)

Появление гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности (рис.7) и присутствие полупроводникового типа проводимости при низких температурах (рис.6, 7) обусловлено либо наличием в образцах фазы $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита, либо переходу ионов Co^{3+} в высокоспиновое состояние, которое обеспечивает антиферромагнитные взаимодействия.

В образцах $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ несмотря на присутствие примесных фаз не наблюдается существенного изменения температуры магнитного упорядочения, абсолютных значений и характера полевых зависимостей намагниченности.

Литература

1. Goodenough J.B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ / Journal of Physics and Chemistry of Solids, Year: 1959, Volume: 6, Issue: 2-3, Page No.: 287-297
2. Ganguly P., Kurmar P.S., Santhosh P.N., Mulla I.S. On the origin of itinerant electron behaviour and long-range ferromagnetic order in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / Journal of Physics: Condensed Matter, Year: 1994, Volume: 6, Issue: 2, Page No.: 533-544
3. Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles / Chemical Reviews, Year: 2004, Volume: 104, Issue: 9, Page No.: P. 3893–3946
4. Kakihana M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides / Journal of Sol-Gel Science and Technology, Year: 1996, Volume: 6, Issue: 1, Page No.: 7–55
5. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / Physica B: Condensed Matter, Year: 1993, Volume: 192, Issue: 1-2, Page No.: 55-69