

## МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ КОБАЛЬТИТОВ $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 0.5$ )

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

©**В.В. Федотова**, кандидат физ.-мат. наук, старший 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

©**Е.А. Клевцова**, кандидат физ.-мат. наук, заместитель начальника Научно-экспериментального отдела теоретической и методической поддержки проектов  
Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

*Ключевые слова:* перовскиты, кристаллическая структура, магнетизм, электросопротивление, ядерная гамма-резонансная спектроскопия.

*Аннотация:* в статье рассматривается влияние неоднородных магнитных состояний в сложных оксидах кобальта со структурой перовскита на их магнитные и электрофизические свойства.

## MAGNETIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF ANION-DEFICIENT COBALTITES $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 0.5$ )

©**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**, candidate of Phys.-Math Sciences, Senior 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

©**E.A. Klevtsova**, candidate of Phys.-Math Sciences, Deputy Head of the Scientific and Experimental Department of Theoretical and Methodological Support of Projects

Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

*Keywords:* perovskites, crystal structure, magnetism, electrical resistance, nuclear gamma resonance spectroscopy.

*Abstract:* The article considers the influence of inhomogeneous magnetic states in complex cobalt oxides with a perovskite structure on their magnetic and electrophysical properties.

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита характеризуются наличием фазовых переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трёхвалентного кобальта, а также с корреляцией магнитных и электротранспортных свойств [1-3]. Конкуренция различных магнитных взаимодействий в сложных оксидах кобальта приводит к аномальному температурному поведению структурных параметров, а также магнитных, электрических и магнитотранспортных характеристик кристаллов. Таким образом, исследование особенностей формирования ферромагнитного/антиферромагнитного состояний в сложных анион-дефицитных кобальтитах представляет большой интерес.

Нами был выполнен синтез поликристаллических образцов анион-дефицитных кобальтитов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) методом твёрдофазных реакций. Предварительный синтез образцов производился на воздухе при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Затем образцы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{час}$ , размельчались в ручной стальной ступке и подвергались последующему помолу на планетарной мельнице. Из полученного порошка изготавливались таблетки диаметром 10 мм и высотой 4 – 6 мм, которые затем синтезировались на воздухе в электрической печи с кремний-молибденовыми нагревателями при температуре  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ . Твёрдофазный синтез всех получаемых образцов производился в платиновых тиглях с одинаковой скоростью нагрева  $500^\circ\text{C}/\text{час}$ , выдержкой в течение 7 часов и последующим охлаждением до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $30^\circ\text{C}/\text{час}$ .

Рентгеноструктурные исследования керамик состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , выполненные при комнатной температуре, показали, что все составы с  $x \leq 0.5$  могут быть уточнены в перовскитной структуре с кубической симметрией (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) (рис. 1). Никаких изменений объёма и параметра элементарной ячейки не происходит с увеличением

содержания железа и температуры синтеза. Такое поведение параметров вероятно связано с незначительным увеличением концентрации кислородных вакансий при допировании железом. Известно, что ферриты с перовскитной структурой, приготовленные на воздухе, могут характеризоваться определённым отклонением от кислородной стехиометрии.

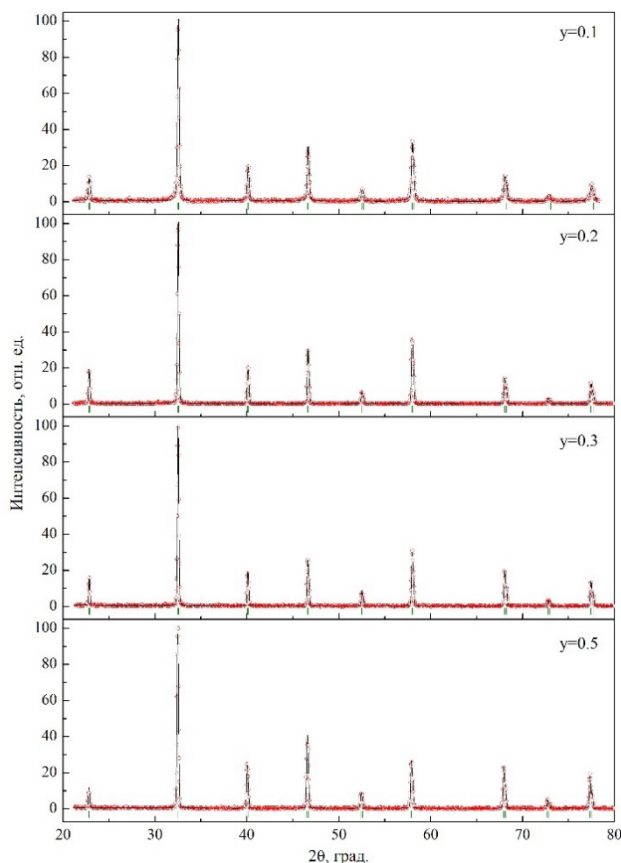


Рисунок 1. Наблюдаемый и рассчитанный спектры рентгеновской дифракции образцов системы твёрдых растворов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Магнитные и магнитотранспортные исследования проведены на коммерческой установке измерения физических свойств фирмы Cryogenic Ltd. в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 4 – 300 К. Расчет магнитосопротивления проводился по формуле  $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\%$ .

На рисунке 2 приведены зависимости намагниченности от величины магнитного поля при температуре  $T = 5$  К для образцов системы твёрдых растворов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Спонтанная намагниченность составов  $x = 0.1$  и  $x = 0.15$  значительно выше, чем составов  $x = 0$  и  $x = 0.05$ . Нелинейная зависимость намагниченности в больших полях для состава  $x = 0.2$  может быть связана с наличием антиферромагнитных кластеров. Магнитный момент на одну формульную единицу, оценённый из магнитных измерений, равен  $1.8 \mu_B$  ( $x = 0$ ) и  $2 \mu_B$  ( $x = 0.15$ ).

Магнитосопротивление всех составов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , содержащих ионы железа, плавно увеличивалось с понижением температуры (рис. 3). В больших полях наблюдалась слабо выраженная тенденция к насыщению. С

ростом содержания железа наблюдалось значительное возрастание магнитосопротивления. В составах  $x = 0.25$  и  $x = 0.3$  охлаждение во внешнем магнитном поле 14 Тл уменьшает электросопротивление более чем на два и три порядка соответственно.

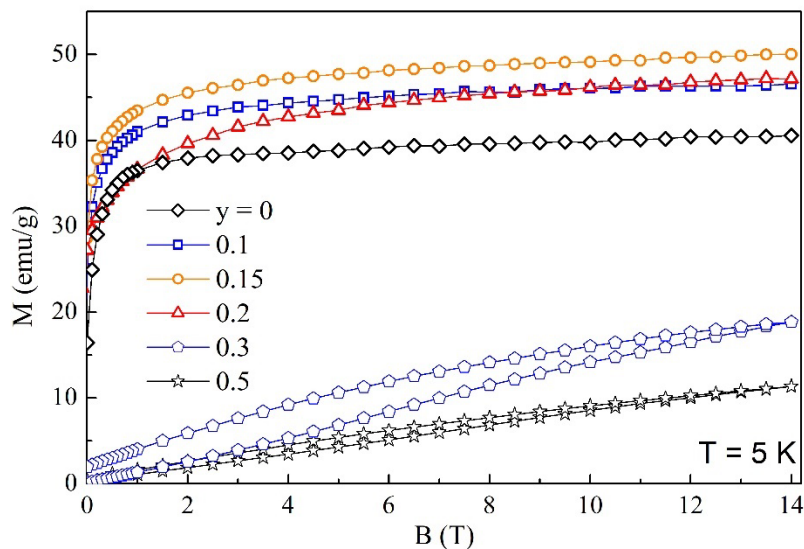


Рисунок 2. Полевая зависимость намагниченности образцов системы твёрдых растворов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

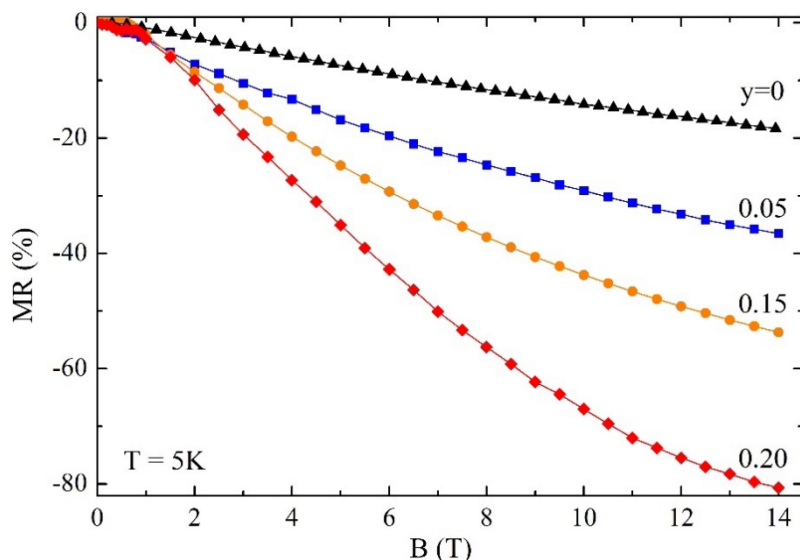


Рисунок 3 . Полевая зависимость магнитосопротивления образцов системы твёрдых растворов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

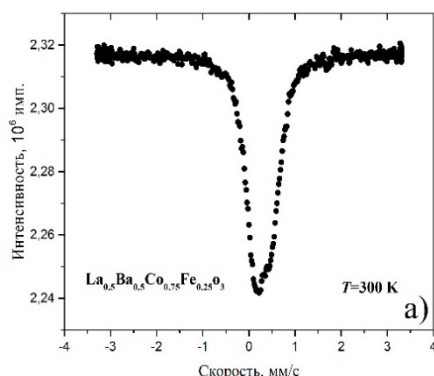
Образцы порошков  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  исследованы методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР-спектроскопии) на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ . ЯГР спектры регистрировались в геометрии на пропускание при комнатной температуре и при 16 К (для образца, содержащего 25% ионов Fe) с использованием спектрометра MS4 (SeeCo, США) с источником  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (12 мКи). Низкотемпературные измерения проводились с использованием криосистемы замкнутого цикла CCS-850 (Janis Research Company, США). Температуру контролировали с помощью

регулятора температуры Lakeshore LS335 (Lake Shore Cryotronics, Inc., США) с двумя калиброванными датчиками DT-670 с точностью  $\pm 0,005$  К.

На рисунке 4 показаны ЯГР-спектры, записанные на образце  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.6}$  при температуре  $T = 300$  К и 16 К. Видно, что спектр при комнатной температуре характеризуется асимметричным парамагнитным дублетом, что является проявлением чисто квадрупольных электрических взаимодействий. Для лучшей визуализации асимметрии дублета спектр был записан в более узком диапазоне скоростей (-4 – 4 мм/с).

Параметры спектра хорошо коррелируют с ранее опубликованными значениями изомерного сдвига ( $\delta \approx 0.25$  мм/с) и квадрупольного расщепления ( $\Delta \approx 0.25$  мм/с) для кубического перовскита  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}^{\text{III}}_{0.375}\text{Co}^{\text{IV}}_{0.375}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.225}\text{Fe}^{\text{IV}}_{0.025}\text{O}_{2.95}$  [4]. Подобный подспектр, как правило, является доминирующим в общем спектре (до 90% вклада), хотя может присутствовать и второй дублет с параметрами вблизи нулевой скорости ( $\delta \approx 0.03$  мм/с и  $\Delta \approx 0.08$  мм/с [4]). Дублеты с указанными параметрами характеризуют локальное окружение атомов железа в магнитных позициях А и В кубической перовскитной кристаллической решетки исследуемых образцов.

С понижением температуры до 16 К наблюдается ожидаемое расщепление парамагнитного спектра на ферромагнитные компоненты. Подобный спектр может быть интерпретирован, как суперпозиция двух магнитных секстетов со значениями сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{эфф1}} \approx 45$  Тл и  $H_{\text{эфф2}} \approx 26$  Тл [4], также соответствующих ионам железа в позициях А ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и В ( $\text{Fe}^{4+}$ ).



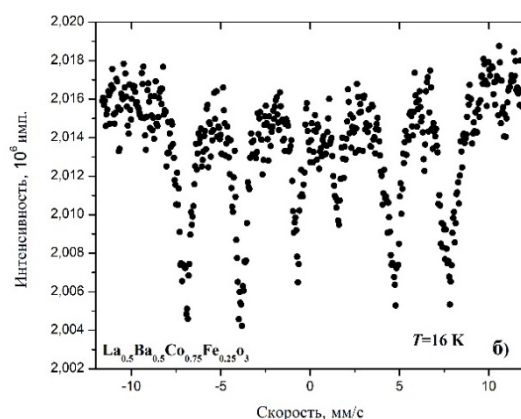


Рисунок 4. ЯГР-спектры, записанные на образце  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$  (а) и  $16 \text{ K}$  (б)

На рисунке 5 показаны ЯГР-спектры, записанные на образце  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$ , но в различном диапазоне скоростей. С учетом результатов, полученных для образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ , проведено измерение спектра для образца с большей концентрацией железа в малом диапазоне скоростей, что позволило лучше визуализировать квадрупольное расщепление и асимметрию спектра. Анализ параметров спектров показывает, что увеличение концентрации железа не приводит к значительному изменению локальных конфигураций ионов железа в образцах.

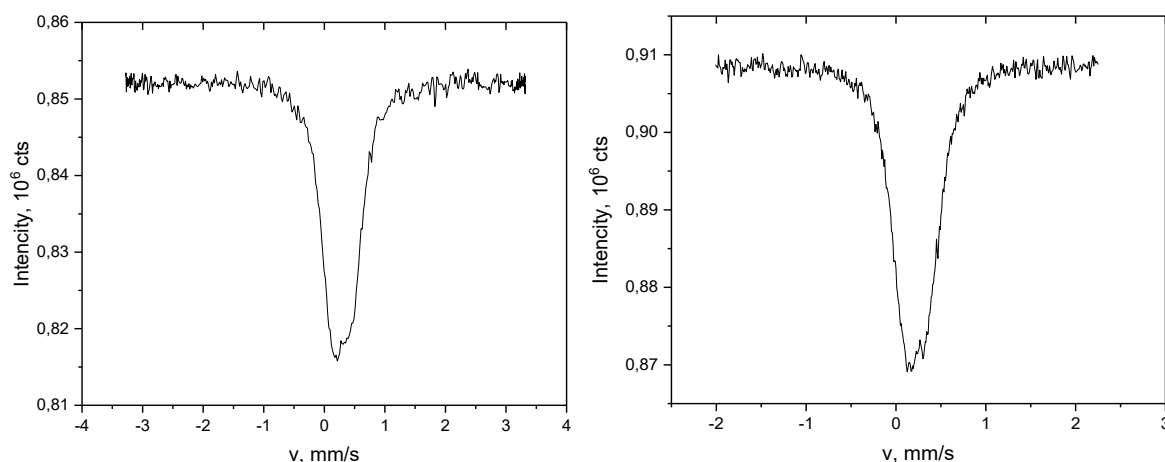


Рисунок 5. ЯГР-спектры, записанные на образцах  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$  в различных диапазонах скоростей

### Литература

1. Ivanova N. B., Ovchinnikov S. G., Korshunov M. M., [Eremin I. M.](#), [Kazak N. V.](#) Specific features of spin, charge, and orbital ordering in cobaltites / Physics Uspekhi, Year: 2009, Volume: 52, Issue: 8, Page No.: 789-810
2. Raveau B., Seikh M. Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics. - John Wiley & Sons, 2012. - 333 p.

3. Okimoto Y., Saitoh T., Kobayashi Y., Ishihara S. Spin-crossover Cobaltite: Review and Outlook. - Springer, 2021. – 191 p.
4. Minet Y., Lefranc V., Nguyen N., Domenge B., Maignan A., Raveau B. Magnetic Properties of the Oxygen Deficient Perovskites  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$  / Journal of Solid State Chemistry, Year: 1996, Volume: 121, Page No.: 158–166