

## 05 Влияние кобальта на кристаллическую структуру и магнетизм электрон-допированного оксида $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$

© Г.В. Базуев<sup>1</sup>, Т.И. Чупахина<sup>1</sup>, А.В. Королев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bazuev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2018 г.)

Сложные оксиды  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) со структурой перовскита, полученные из простых оксидов методом твердофазных реакций, исследованы методами структурного анализа и измерений магнитных свойств. Замещение Mn на Co в разбавленном антиферромагнетике  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  (температура Нееля  $T_N = 210$  К) приводит к уменьшению степени тетрагонального искажения кристаллической структуры и к переходу к кубической ячейке. Наблюдаемое на первом этапе замещения Mn на Co вырождение антиферромагнитного взаимодействия ( $T_N = 138$  К при  $y = 0.2$ ) сменяется постепенным его усилением с возрастанием температуры магнитного превращения до 239 К при  $y = 0.6$ . Увеличение содержания Co снижает конкуренцию между ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями и уменьшает температуру перехода в спин-стеклоподобное состояние. Магнитная неомогенность и образование ферромагнитных кластеров  $\text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$  наблюдались в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$  при 140 К.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46729.195

### 1. Введение

Манганиты и кобальтиты щелочноземельных и редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой постоянно привлекают внимание исследователей в связи с присущими им интересными и практически важными физическими и химическими свойствами. В частности, интерес к манганитам  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (где Ln — редкоземельный и A — щелочноземельный элемент) вызван эффектом колоссального магнитного сопротивления, обусловленного оптимальным балансом междуспиновым, зарядовым и орбитальным упорядочением [1,2]. Кобальтит  $\text{SrCoO}_3$  — ферромагнетик (температура Кюри  $T_C = 270-300$  К) с металлической проводимостью [3], в то время как замещенный кобальтит  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  имеет сложную фазовую диаграмму с антиферромагнетизмом и изоляторным поведением при низких концентрациях Sr, и ферромагнетизмом и проводящими свойствами при высоких.

В работах [4–6] исследовано влияние замещения Mn на Co в сложных оксидах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) с дырочной проводимостью. Установлено, что рост содержания Co приводит к ослаблению ферромагнитного упорядочения и образованию спин-стеклоподобного состояния кластерного типа внутри ферромагнитного состояния. В частности, магнетизм перовскита  $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnCoO}_6$  был классифицирован на основе двух превращений: ферромагнитного перехода при  $T_C$  (217 К) и зависящего от частоты перехода при  $T_g < 100$  К [6]. Высокая  $T_C$  определяется локальными  $T_C$  слабо флуктуирующих кластеров, сформированных на

основе валентной комбинации  $\text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$ , в то время как низкий спонтанный момент при 2 К является следствием их малого содержания.

Представляет интерес исследование влияния кобальта на структуру и свойства электрон-допированных манганитов, в частности, твердых растворов (ТР)  $\text{A}_{1-x}\text{Ce}^{4+x}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) [7–9], которые рассматриваются как потенциальные катодные материалы для твердотельных топливных элементов [10]. Ce-замещенные кобальтиты  $\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x^{4+}\text{CoO}_3$  интересны с точки зрения влияния гетеровалентного замещения на температуру Кюри и проводимость [11,12].

Замещение в  $\text{SrMnO}_3$  и  $\text{SrCoO}_3$  стронция на высоковалентные катионы церия  $\text{Ce}^{4+}$  оказывает существенное влияние на их структурные и зарядовые характеристики, магнитные и транспортные свойства. Известно [13], что  $\text{SrMnO}_3$ , полученный при обычных условиях, имеет гексагональную структуру и является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 278$  К. Введение высоковалентных катионов  $\text{Ce}^{4+}$  в позиции Sr сначала (при  $x = 0.01-0.05$ ) стабилизирует кубическую структуру  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ , а при  $0.1 < x \leq 0.3$  — структуру тетрагонально искаженного перовскита (пространственная группа  $I4/mcm$ ). При этом происходит восстановление соответствующего количества катионов  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$ , что приводит к сильному искажению октаэдров  $\text{MnO}_6$  и увеличению параметра  $a$  и объема элементарной ячейки. Параметр  $c$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  сначала возрастает, достигая максимального значения при  $x = 0.15$  и в дальнейшем уменьшается [14].

Магнитные и электрические свойства данных ТР в значительной степени зависят от  $x$ . Твердый раствор

$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$  является антиферромагнетиком С-типа с  $T_N = 290$  К и переходит из металлического состояния в полупроводниковое при 315 К. Магнитное поведение  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  при  $0.1 < x < 0.3$  обусловлено сильной конкуренцией между двойным обменом и сверхобменным взаимодействием [9], результатом которой является отсутствие в данной системе магнитоупорядоченного состояния и доминирование при низких температурах (ниже 20 К) кластер или спин-стекольного состояния. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  демонстрирует широкий максимум при 150–300 К, который интерпретируется в рамках концепции разбавленного антиферромагнетизма с  $T_N = 210$  К. В парамагнитной области при  $x \geq 0.2$ , согласно [8], происходит образование ферромагнитных кластеров.

В твердых растворах со значением  $x$ , равным 0.25 и 0.35 [9], проявляется отрицательный магнеторезистивный эффект, в основе которого лежит зарядовое упорядочение, возникающее около 110 К.

В работе [15] приводятся сведения о синтезе, строении и проводящих свойствах сложного оксида  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ . В отличие от  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , октаэдры в структуре Со-содержащего соединения являются регулярными, что связано с отсутствием Ян-Теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Введение кобальта на позиции Mn уменьшает электропроводность. Электрохимические характеристики  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , допированного кобальтом, как катодного материала приведены в работе [10].

Кристаллическая структура  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , полученного в условиях высокого давления [11], остается кубической вплоть до  $x = 0.4$ . В случае синтеза в запаянных ампулах диапазон концентраций кубической фазы ограничен  $0 < x < 0.15$  [12]. Этот ТР имеет кристаллическую структуру высокотемпературной модификации  $\text{SrCoO}_{3-x}$  и характеризуется высоким кислородным обменом и наличием электрической проводимости. Дефицит по кислороду соединения  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ce}_y\text{CoO}_{3-\delta}$  увеличивается с температурой и уменьшается с ростом парциального давления кислорода  $\text{O}_2$  и с увеличением концентрации Се.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных характеристик и магнитных свойств ТР двойного замещения  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  в широкой области концентраций ( $y$  принимает значения 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6). В предыдущей работе [16], посвященной исследованию двух образцов из этой серии (с  $y$ , равным 0.3 и 0.4) было показано, что введение кобальта на позиции марганца в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  интересно с точки зрения эволюции кристаллической структуры и конкуренции между антиферромагнитными и ферромагнитными взаимодействиями. В [17] методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и магнитных измерений проанализированы окислительные состояния Се, Mn и Со в ряде ТР  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

## 2. Эксперимент

Синтез образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  осуществляли методом твердофазных реакций из простых оксидов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrCO}_3$ , содержащих не менее 99.95% основного вещества. Стехиометрические смеси указанных оксидов и карбона стронция тщательно перетирались, прессовались под давлением  $3000 \text{ kg/cm}^2$  и спекались в режиме ступенчатого повышения температуры с шагом  $100^\circ\text{C}$  и промежуточными перетираниями через каждые 10 часов. Продукты реакций после прокаливания охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Начальная температура отжига —  $950^\circ\text{C}$ , заключительная —  $1350^\circ\text{C}$ . Наличие примесей в продуктах контролировали рентгенографически на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S с использованием базы данных PDF 2 (ICDD, USA, Release 2009). Обработку дифрактограмм и уточнение кристаллохимических параметров проводили по методу полнопрофильного анализа Ритвелда в программе FULLPROF 2016.

Содержание кислорода в образцах анализировали по убыли массы при прокаливании в токе  $\text{H}_2$  при  $950^\circ\text{C}$  в течение четырех часов. Индекс при кислороде в исходных образцах рассчитывали с учетом того, что Со в процессе реакции восстанавливается до металлического состояния, а оставшийся кислород связан с двухвалентным марганцем, трехвалентным церием и SrO.

Магнитные измерения проводили в центре коллективного использования ИФМ УрО РАН на СКВИД магнитометре MPMS-XL-5 фирмы QUANTUM DESIGN в интервале температур 2–300 К в магнитных полях 0.5 и 5.0 kOe ( $DC$ -восприимчивость). Измерения производились в режимах охлаждения образцов в измеряемом ( $FC$ -данные) и нулевом ( $ZFC$ -данные) магнитных полях. Используя метод измерения динамической магнитной восприимчивости ( $AC$ -восприимчивости), определяли действительную  $\chi'$  и мнимую  $\chi''$  составляющие восприимчивости при амплитудном значении переменного магнитного поля до 4 Oe и при частоте 80 Hz. Кривые намагничивания и петли магнитного гистерезиса были получены при 2 К на образцах, охлажденных в нулевом магнитном поле, по следующей схеме: сначала измеряли кривую намагничивания, увеличивая магнитное поле от 0 до +50 kOe, а затем выполнялись измерения петли гистерезиса при изменении поля от +50 до –50 kOe и от –50 до +50 kOe.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Структурные характеристики ТР $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и $0.6$ )

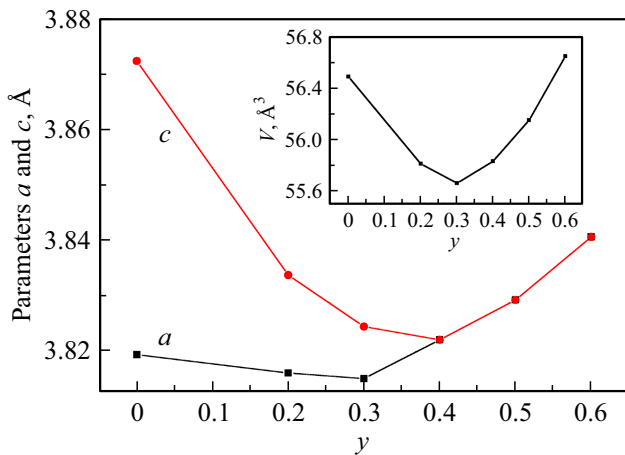
По данным рентгенографических исследований все образцы при значениях  $y$  в диапазоне 0.2–0.6 являются однофазными. Состав с  $y = 0.7$  содержит наряду с

**Таблица 1.** Структурные параметры и содержание кислорода в твердых растворах  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 

$y$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\delta$
0 [8]	$i4/mcm$	5.4013(1)	7.7481(1)	225.95	0
0.2	$I4/mcm$	5.3962(1)	7.6674(1)	223.22(1)	0.04
0.3	$I4/mcm$	5.3953(1)	7.6487(1)	222.64(1)	0.06
0.4	$Pm3m$	3.8222(1)		55.83	0.12
0.5	$Pm3m$	3.8292(1)		56.15	0.25
0.6	$Pm3m$	3.8406(1)		56.65	0.31

основной фазой оксид церия  $\text{CeO}_2$ . Полученные нами параметры кристаллической структуры для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  практически соответствуют опубликованным в работе [8]. В табл. 1 приведены параметры  $a$  и  $c$  ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $y = 0-0.6$ ) и содержание кислорода в образцах. Установлено, что ТР с  $y = 0.2$  и  $0.3$ , как и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , являются тетрагональными (пространственная группа  $I4/mcm$ ). Образцы с  $y \geq 0.4$  имеют кубическую ячейку (пространственная группа  $Pm3m$ ). Таким образом, ТР при  $y \geq 0.4$  характеризуются фазовым переходом из тетрагональной сингонии в кубическую, которая устойчива для ТР с  $y = 0.5$  и  $0.6$ . Уменьшение содержания кислорода в ТР с по мере замещения Mn на Co свидетельствует об образовании дефицитных по кислороду образцов, что вполне закономерно и согласуется с составом кобальтита  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3.69}$  [12].

На рис. 1 приведены зависимости от  $y$  параметров  $a$  и  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Значения  $a$ ,  $c$  и  $V$  для ТР с  $y = 0, 0.2$  и  $0.3$  на рис. 1 даны для сравнения для простой ячейки перовскита. Усредненный параметр  $V_0$  для тетрагональных ТР был вычислен по формуле  $V_0 = a^2c/4$ . Видно, что при увеличении степени замещения Mn на Co наблюдается существенное изменение параметров кристаллической решетки. Введение Co в

**Рис. 1.** Зависимость параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  (на вставке) для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  от содержания кобальта.

кислородный октаэдр приводит, прежде всего, к резкому уменьшению параметра  $c$ , причиной которого является снижение количества катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Параметр  $a$  в интервале от 0 до 0.3 уменьшается в меньшей степени.

Объем элементарной ячейки ТР с тетрагональной структурой в данном интервале значений  $y$  также уменьшается по мере увеличения содержания кобальта. При  $y > 0.3$  и в кубических ТР параметр  $a$  и объем  $V$  возрастают. Твердый раствор с максимальным содержанием Co ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$ ) имеет параметр  $a$  (3.841 Å), близкий к параметру  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{2.74}$  ( $a = 3.843 \text{ Å}$  [12]).

### 3.2. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Результаты измерений магнитных характеристик ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  в интервале 2–300 К приведены на рис. 2–5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  всех исследованных при  $H = 5 \text{ kOe}$  образцов характеризуются наличием двух аномалий (рис. 2 и 3) и уменьшением  $\chi$  с увеличением содержания Co. Высокотемпературные аномалии  $T_{\text{max}1}$  при всех значениях  $y$  отвечают переходу от парамагнитного к некоторому новому магнитному состоянию. Тот факт, что магнитная восприимчивость, измеренная в режиме FC, не имеет тенденции к резкому увеличению при температурах ниже  $T_{\text{max}1}$ , позволяет сделать вывод об отсутствии ферромагнитного упорядочения во всех изученных ТР. Ниже этих максимумов появляется расхождение между кривыми FC и ZFC, резко увеличивающееся при  $T_{\text{max}2}$  (при 20–40 К). Расхождение между кривыми FC и ZFC ниже точки магнитного превращения  $T_{\text{max}1}$  характерно для всех образцов, содержащих Co. Измерения в магнитном поле 0.5 и 5 kOe совпадают, за исключением ТР с  $y = 0.6$ . Как следует из рис. 4, на температурной зависимости  $\chi$   $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$ , измеренной в поле  $H = 0.5 \text{ kOe}$ , наблюдается еще одна аномалия, сопровождающаяся резким расхождением кривых ZFC и FC. Эта аномалия, сопровождаемая небольшими максимумами на кривых ZFC при 136 К в поле 500 Oe, наиболее выражена и смещена до 142 К при измерении в магнитном поле 100 Oe (вставка на рис. 4).

При минимальном замещении Mn на Co ( $y = 0.2$ ) ТР характеризуется, в сравнении с  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  [8], менее выраженным широким максимумом на зависимости  $\chi(T)$  в интервале 100–160 К (рис. 2). На температурной зависимости магнитной восприимчивости ниже 138 К наблюдается расхождение кривых ZFC и FC, а зависимость  $\chi(T)$  не имеет излома, характерного для АФМ-перехода, связанного со снижением магнитной восприимчивости. В то же время зависимость  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 5) следует закону Кюри–Вейсса значительно выше  $T_{\text{max}1}$  (138 К) и имеет положительное значение константы  $\Theta$  в интервале 250–400 К, как и в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  [8].

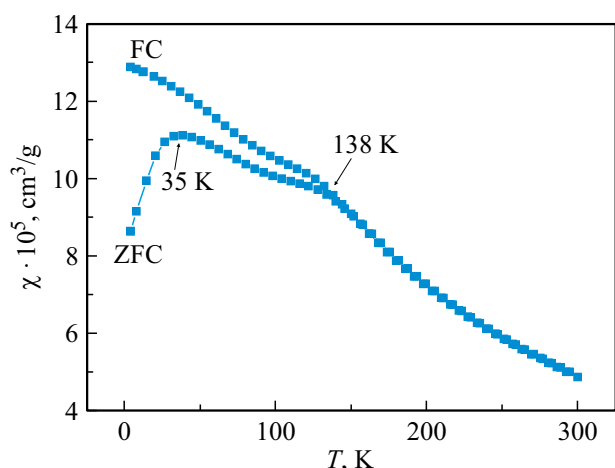


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$  в магнитном поле 5 кОе.

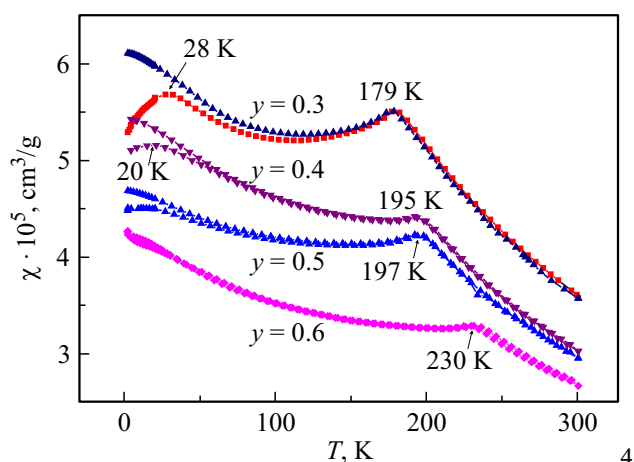


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.3-0.6$ ) в магнитном поле 5 кОе.

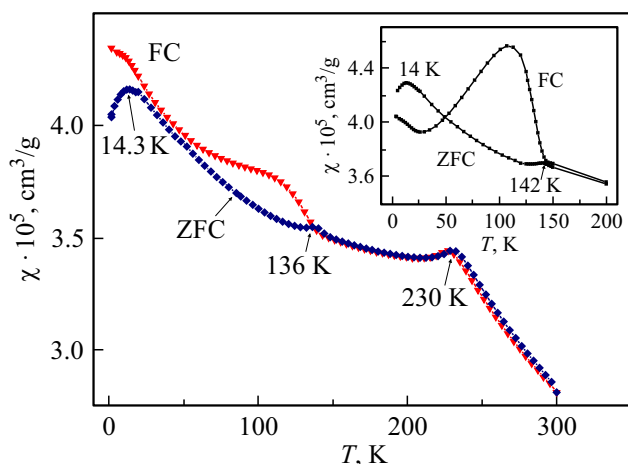


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.70}$  в магнитных полях 0.5 и 0.1 (на вставке) кОе.

Таблица 2. Магнитные свойства твердых растворов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

$y$	$\Theta$ , К	$C$ , emu K/mol	$T_g$ , К	$T_N$ , К
0.2	11	2.83	35	138
0.3	-34.7	2.42	28	179
0.4	-39.4	2.0	20	195
0.5	-35.6	1.96	16	197
0.6	-80	1.98	12	230

В ТР с более высоким содержанием кобальта максимум при температуре  $T_{\max 1}$  становится более отчетливым и сдвигается в сторону высоких температур до 179, 195, 197 и 230 К для  $y = 0.3, 0.4, 0.5$  и  $0.6$  соответственно (рис. 3). При значениях  $y = 0.3, 0.4$  и  $0.5$  по мере дальнейшего охлаждения в интервале 75–100 К имеет место небольшое повышение магнитной восприимчивости, сопровождающееся расхождением кривых FC и ZFC. При 28 К ( $y = 0.3$ ), 20 К ( $y = 0.4$ ) и 15 К ( $y = 0.5$ ) на зависимостях ZFC фиксируются максимумы. Как следует из рис. 5, при высоких температурах магнитная восприимчивость ТР с  $x$ , равным 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6, следует закону Кюри–Вейсса

$$\chi = C / (T - \Theta),$$

где  $C$  — константа Кюри ( $\text{cm}^3$ ) и  $\Theta$  — константа Кюри–Вейсса (К). Отрицательные значения  $\Theta$  свидетельствуют о преобладающих антиферромагнитных взаимодействиях. Твердый раствор с  $x = 0.2$  характеризуется, подобно  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , положительным значением константы  $\Theta$  (табл. 2).

Кривые намагничивания при 2 К (рис. 6) характеризуются наличием узких петель гистерезиса без признаков насыщения в магнитном поле 50 кОе с остаточной намагниченностью до 0.02 emu/g и коэрцитивной силой  $B$

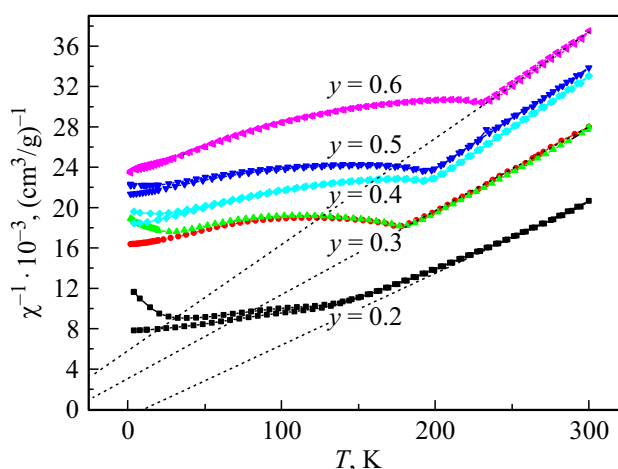


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.2-0.6$ ) при 5 кОе.

до 350 Ое. С учетом этих данных низкотемпературные аномалии в ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при 20–34, так же как в случае  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  [9], должны быть отнесены к переходам в спин-стекловое состояние.

Согласно измерениям АС-восприимчивости ряда образцов (рис. 7), на кривых  $\chi'(T)$  присутствуют аномалии при температурах, близких к  $T_{\text{max}1}$  и  $T_{\text{max}2}$ , зафиксированных при измерении ДС восприимчивости.

В табл. 2 и 3 приведены магнитные характеристики всех изученных образцов. Сведения об образце с значением  $y = 0.2$  получены исходя из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в интервале 250–400 К [16]. По данным спектроскопии RAS и XANES, приведенным в работах [15,17], церий в данных ТР находится в виде катионов  $\text{Ce}^{4+}$ , следовательно, суммарный магнитный момент приходится на катионы кобальта и марганца. Расчет валентных и спиновых состояний Mn и Co в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.2-0.6$ ) проводили с учетом сведений о кислородной нестехиометрии образцов (табл. 1) и экспериментально определенных эффективных магнитных мо-

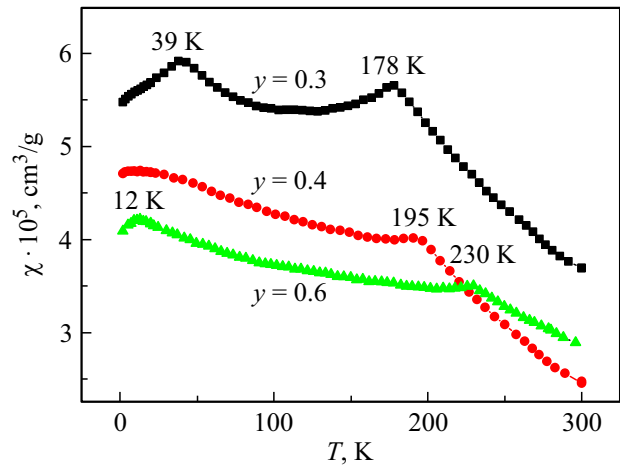


Рис. 7. Температурная зависимость АС магнитной восприимчивости  $\chi'$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при  $y$ , равном 0.3, 0.4 и 0.6.

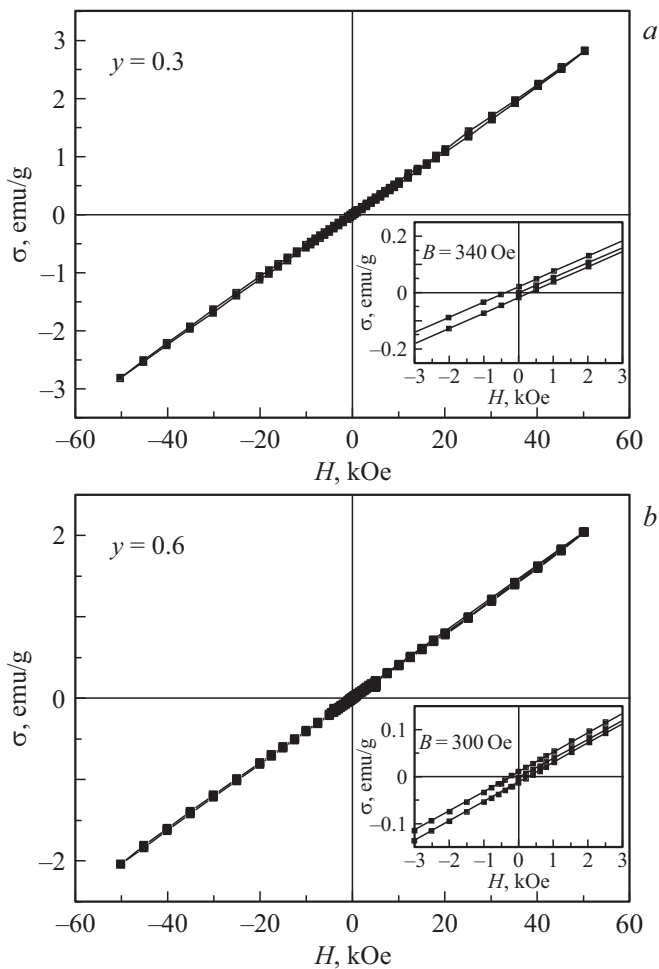


Рис. 6. Зависимость намагниченности  $\sigma$  от приложенного магнитного поля для а)  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.94}$  ( $y = 0.3$ ) и б)  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$  ( $y = 0.6$ ) при 2 К.

ментов. Для расчетов были использованы следующие конфигурации катионов в октаэдрическом окружении:  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ,  $S = 3/2$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $S = 2$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ,  $S = 3/2$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$  — высокоспиновое состояние). Учитывался также спин орбитальный вклад в эффективный магнитный момент  $\text{Co}^{2+}$ .

Из данных табл. 2 следует, что экспериментально найденный эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{exp}}$  ( $4.76\mu_B$ ) для ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  значительно выше вычисленного  $\mu_{\text{calc}}$  в предположении, что марганец находится в виде катионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а кобальт — в виде  $\text{Co}^{2+}$ . Между тем, ранее в работе [15] методом спектроскопии XANES было показано, что Mn в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  имеет более высокую валентность, чем в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Это означает, что большая часть Mn в данном ТР находится в виде катионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а Co в виде катионов  $\text{Co}^{2+}$ . Этот вывод согласуется с результатами исследований других сложных оксидов Mn и Co, в частности, со структурами перовскита [6] и шпинели [18], в которых также зафиксирована устойчивая валентная конфигурация  $\text{Mn}^{4+}-\text{Co}^{2+}$ , а не  $\text{Mn}^{3+}-\text{Co}^{3+}$ . Повышенное значение  $\mu_{\text{exp}}$  по сравнению с рассчитанным, вполне вероятно, следует связать, как и в случае с  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , с образованием ферромагнитных кластеров в парамагнитной области.

Как следует из табл. 2, при дальнейшем увеличении содержания Co в ТР количество катионов  $\text{Mn}^{3+}$  уменьшается (до 16% при  $y = 0.3$ ) и при  $y$ , равном 0.4 и 0.5, они полностью исчезают. В результате уменьшения содержания кислорода в этих образцах увеличивается содержание двухвалентного кобальта.

Представляет интерес сравнить рассмотренную эволюцию валентного состояния Co и Mn с известными данными о системе  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . В данной системе, в отличие от  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , замещение Mn на Co приводит к образованию ряда гомологических соеди-

**Таблица 3.** Экспериментальные и вычисленные магнитные моменты Mn и Co в твердых растворах  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-y}$ 

y	Состав	$\mu_{\text{calc}}, \mu_B$	$\mu_{\text{exp}}, \mu_B$
0	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}(\text{IV}_{0.2})\text{Mn}(\text{IV}_{0.6})\text{Mn}(\text{III})_{0.4}\text{O}_3$	4.31	5.96 [8]
0.2	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}(\text{IV})_{0.72}\text{Mn}(\text{III})_{0.08}\text{Co}(\text{II})_{0.02}\text{O}_{2.96}$	4.27	4.76
0.3	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}(\text{IV})_{0.60}\text{Mn}(\text{III})_{0.10}\text{Co}(\text{II})_{0.20}\text{Co}(\text{III}_{\text{HS}})_{0.10}\text{O}_{2.94}$	4.38	4.40
0.4	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}(\text{IV})_{0.60}\text{Co}(\text{II})_{0.24}\text{Co}(\text{III}_{\text{HS}})_{0.04}\text{Co}(\text{III}_{\text{LS}})_{0.12}\text{O}_{2.88}$	4.06	4.04
0.5	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}(\text{IV})_{0.5}\text{Co}(\text{II})_{0.25}\text{Co}(\text{III}_{\text{HS}})_{0.07}\text{Co}(\text{III}_{\text{LS}})_{0.18}\text{O}_{2.75}$	3.99	3.96
0.6	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}(\text{IV})_{0.40}\text{Co}(\text{II})_{0.40}\text{Co}(\text{III}_{\text{HS}})_{0.07}\text{Co}(\text{III}_{\text{LS}})_{0.20}\text{O}_{2.69}$	4.10	4.01

нений с квазиодномерной структурой:  $\text{Sr}_{14}\text{Mn}_8\text{Co}_3\text{O}_{33}$ ,  $\text{Sr}_9\text{Mn}_5\text{Co}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9$  [19]. В этих соединениях *d*-элементы упорядочены по разным структурным позициям в виде катионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Присутствие катионов  $\text{Mn}^{4+}$  рассматривается в качестве наиболее вероятной ситуации в ТР  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) [20]. Из табл. 3 следует, что в пределах ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  с ростом унаблюдается тенденция к уменьшению числа катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и преимущественному образованию валентной комбинации  $\text{Mn}^{4+}-\text{Co}^{2+}$ .

На основании приведенных в табл. 3 данных можно объяснить изменение параметров элементарной ячейки в ряду твердых растворов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0-0.6$ ). Уменьшение тетрагонального искажения и параметров *a* и *c* на первом этапе коррелирует с понижением содержания ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$  (с ионным радиусом 0.645 Å [21]), которые замещаются катионами  $\text{Co}^{3+}$ , имеющими меньшие размеры (0.61 Å). В дальнейшем определяющий вклад в размеры элементарной ячейки и переход к кубической структуре вносят катионы  $\text{Co}^{2+}$  (ионный радиус 0.745 Å).

Для оценки природы магнитных взаимодействий в изученных твердых растворах были приняты во внимание данные работ [8,9] о том, что  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  характеризуется как разбавленный антиферромагнетик ( $T_N = 210$  К) со спинстекольным состоянием в области ниже 20 К и с ферромагнитными кластерами или микроскопической негомогенной магнитной фазой в парамагнитной области. Анализ валентного и спинового состояния Mn и Co в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0-0.6$ ) на основе магнитных измерений позволяет утверждать, что возможными антиферромагнитными (AFM) взаимодействиями в рассмотренных композициях являются  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ , а ферромагнитными взаимодействиями (FM) —  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ . В  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  магнетизм определяется конкуренцией между взаимодействиями  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и взаимодействиями  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ . Смещение широкого максимума в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.95}$  до 138 К свидетельствует об ослаблении антиферромагнитных корреляций ближнего порядка при сохранении сложной зависимости  $\chi^{-1}(T)$  выше этой температуры. Положительное значение константы  $\Theta$  для этого образца

и существенное расхождение между кривыми ZFC и FC ниже 35 К указывают на сохранение конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий, следствием которых является спин-стекольное состояние при низких температурах. Повышение  $T_{\text{max}1}$  при увеличении содержания Co (до 239 К при  $y = 0.6$ ) и рост отрицательных значений константы  $\Theta$  происходят, по видимому, за счет усиления АФМ взаимодействий  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  на фоне ослабления ФМ взаимодействий. Появление скачка  $\chi$  на FC-кривой и слабый максимум на ZFC-кривой зависимости  $\chi(T)$  при 140 К в образце  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$  при измерении в магнитных полях 500 и 100 Ое свидетельствуют о магнитной неоднородности данного образца и обусловлены высоким содержанием катионов  $\text{Co}^{2+}$  и образовании ФМ кластеров  $\text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$ . Данный вывод может быть подтвержден результатами исследований ТР  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2.74}$ , в котором ферромагнетизм с  $T_C = 150$  К, обнаруженный при минимальном содержании Mn ( $x = 0.05-0.10$ ), при большем содержании этого элемента разрушается [20].

#### 4. Заключение

Результаты исследования кристаллической структуры и измерений магнитных характеристик электрон допированных ТР  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) позволяют сделать следующие выводы. В пределах ТР при  $y \geq 0.4$  имеет место центрационный переход от тетрагональной сингонии (пространственная группа *I4/mcm*) в кубическую (пространственная группа *Pm3m*), которая устойчива до значений  $y = 0.7$ . Наблюдаемое структурное превращение связано с замещением ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на катионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  и уменьшением содержания кислорода. Эволюция магнитных свойств ТР проанализирована на основе известных данных о манганите  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ , который охарактеризован как разбавленный антиферромагнетик с  $T_N = 250$  К со спинстекольным поведением при низких температурах, сохраняющий ферромагнитные кластеры в парамагнитной области. При минимальном замещении марганца на кобальт ( $y = 0.2$ ) в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  наблюдается резкое уменьшение  $T_N$  до 138 К, сохранение положительного значения константы  $\Theta$  в законе Кюри-Вейса и спинстекольное поведение при  $T < 35$  К. Поведение об-

разцов с большим содержанием кобальта обусловлено дальнейшим уменьшением содержания катионов  $Mn^{3+}$  (при  $y = 0.3$ ) и их исчезновением (при  $y = 0.4$  и  $0.5$ ). В результате, точка магнитного превращения сдвигается в высокотемпературную область, по-видимому, за счет усиления  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$  АФМ-взаимодействий при сохранении спин-стекольного состояния при низкой температуре. В образце с максимальным содержанием кобальта при измерении в полях 100 и 500 Ое на фоне возможного антиферромагнетизма ( $T_N = 230$  К) ниже 140 К обнаружена область ферромагнитных кластеров.

## Список литературы

- [1] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [2] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [3] S. Balamurugan, K. Yamaura, A.B. Karki, D.P. Young, M. Arai, E. Takayama Muromachi. *Phys. Rev. B* **74**, 172406 (2006).
- [4] J.S. Srikiran, A. Das, P.L. Paulose, S.K. Paranjpe. *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.] S814 (2002).
- [5] N. Gayathri, A.K. Raychaudhuri, S.K. Tiwary. *Phys. Rev. B* **56**, 1345 (1997).
- [6] G.V. Bazuev, A.V. Korolyov, M.A. Melkozyorova, T.I. Chupakhina. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 494 (2010).
- [7] A. Sundaresan, J.L. Tholence, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, E. Suard. *Eur. Phys. J. B* **14**, 431 (2000).
- [8] W.J. Lu, B.C. Zhao, R. Ang, W.H. Song, J.J. Du, Y.P. Sun. *Phys. Lett.* **346**, 321 (2005).
- [9] P. Mandal, A. Hassen, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **69**, 224418 (2004).
- [10] H. Gu, H. Chen, L. Gao, Y. Zheng, X. Zhu, L. Guo. *Electrochem. Acta.* **54**, 3532 (2009).
- [11] S. Balamurugan, K. Yamaura, M. Arai, E. Takayama Muromachi. *Phys. Rev. B* **76**, 014414 (2007).
- [12] A. Maignan, B. Raveau, S. Hebert, V. Pralong, V. Caignaert, D. Pelloquin. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4305 (2006).
- [13] P.D. Battle, T.C. Gibb, C.W. Jones. *J. Solid State Chem.* **74**, 60 (1988).
- [14] H. Wu, K. Zhu, G. Xu, H. Wang. *Physica B* **407**, 770 (2012).
- [15] Z. Zhang, C.J. Howard, D. Kennedy, M. Matsuda, M. Miyake. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 124218 (2009).
- [16] Т.И. Чупахина, Г.В. Базуев. *Неорган. материалы* **47**, 1491 (2011).
- [17] S.N. Shamin, V.V. Mesilov, M.S. Udintseva, A.V. Korolev, T.I. Chupakhina, G.V. Bazuev, V.R. Galakhov. *Current Appl. Phys.* **16**, 1597 (2016).
- [18] G.V. Bazuev, A.V. Korolyev. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2262 (2008).
- [19] G.V. Bazuev. *Rus. Chem. Rev.* **75**, 749 (2006).
- [20] A. Maignan, S. Hebert, N. Nguyen, V. Pralong, D. Pelloquin, V. Caignaert. *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 197 (2006).
- [21] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 75 (1976).

Редактор Е.Ю. Флегонтова