

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

© Г.В. Базуев¹, Т.И. Чупахина¹, А.В. Королев²¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия² 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-стекольное 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/FIT.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 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-стекольного 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 SrMnO_3 и SrCoO_3 стронция на высоковалентные катионы церия Ce^{4+} оказывает существенное влияние на их структурные и зарядовые характеристики, магнитные и транспортные свойства. Известно [13], что SrMnO_3 , полученный при обычных условиях, имеет гексагональную структуру и является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 278$ К. Введение высоковалентных катионов 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 Mn^{4+} до Mn^{3+} , что приводит к сильному искажению октаэдров 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 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 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 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 CeO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 и SrCO_3 , содержащих не менее 99.95% основного вещества. Стехиометрические смеси указанных оксидов и карбона стронция тщательно перетирались, прессовались под давлением 3000 kg/cm^2 и спекались в режиме ступенчатого повышения температуры с шагом 100°C и промежуточными перетираниями через каждые 10 часов. Продукты реакций после прокаливания охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Начальная температура отжига — 950°C , заключительная — 1350°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 H_2 при 950°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 χ' и мнимую χ'' 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)

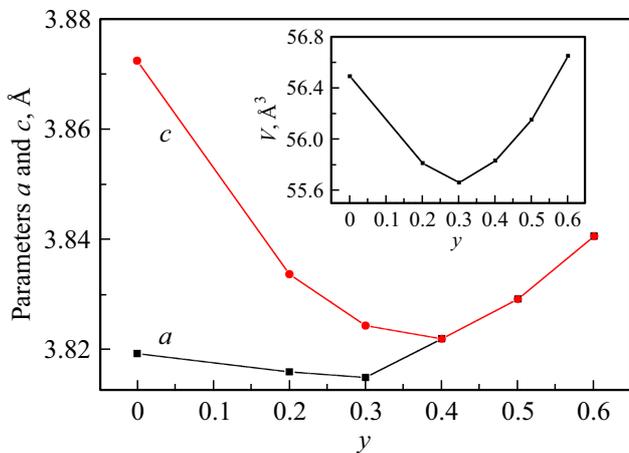
По данным рентгенографических исследований все образцы при значениях y в диапазоне 0.2–0.6 являются однофазными. Состав с $y = 0.7$ содержит наряду с

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 , Å	c , Å	V , Å ³	δ
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 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 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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{2.74}$ ($a = 3.843$ 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 χ всех исследованных при $H = 5$ кОе образцов характеризуются наличием двух аномалий (рис. 2 и 3) и уменьшением χ 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 кОе совпадают, за исключением ТР с $y = 0.6$. Как следует из рис. 4, на температурной зависимости χ $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$, измеренной в поле $H = 0.5$ кОе, 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 Ое, наиболее выражена и смещена до 142 К при измерении в магнитном поле 100 Ое (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 Θ в интервале 250–400 К, как и в $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ [8].

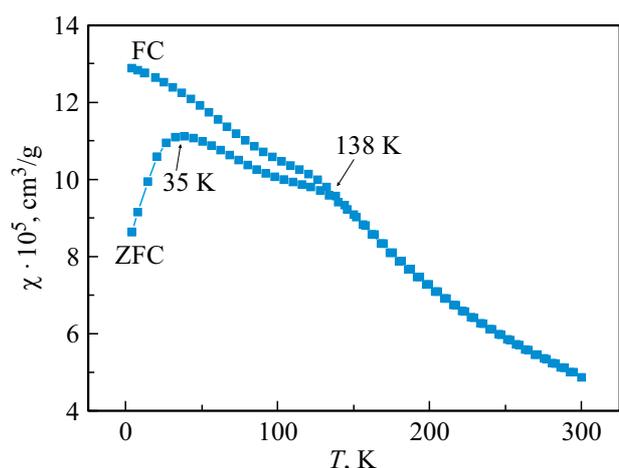


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$ в магнитном поле 5 кОе.

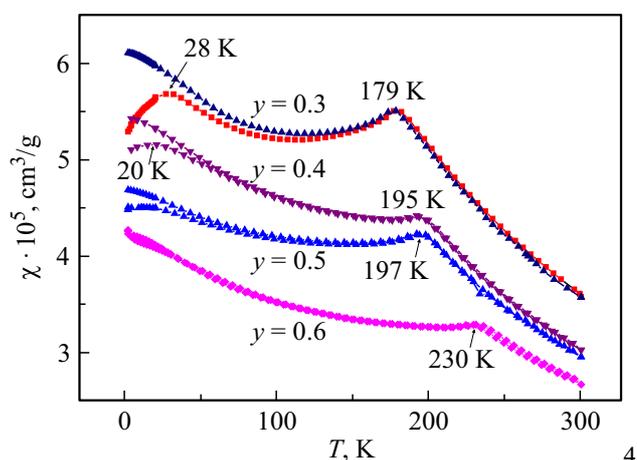


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.3-0.6$) в магнитном поле 5 кОе.

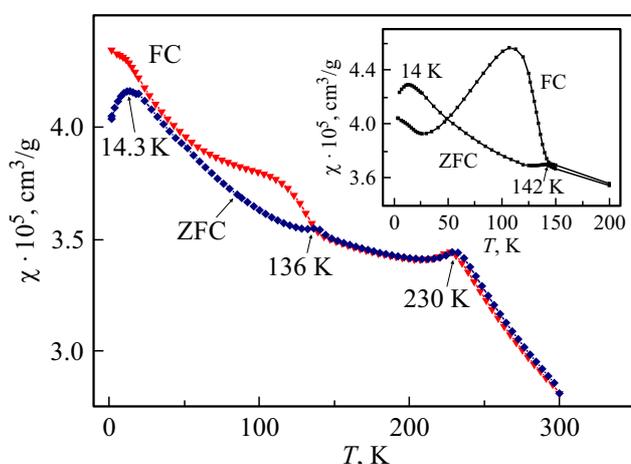


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.70}$ в магнитных полях 0.5 и 0.1 (на вставке) кОе.

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	Θ , 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 (cm^3) и Θ — константа Кюри–Вейсса (К). Отрицательные значения Θ 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 Θ (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

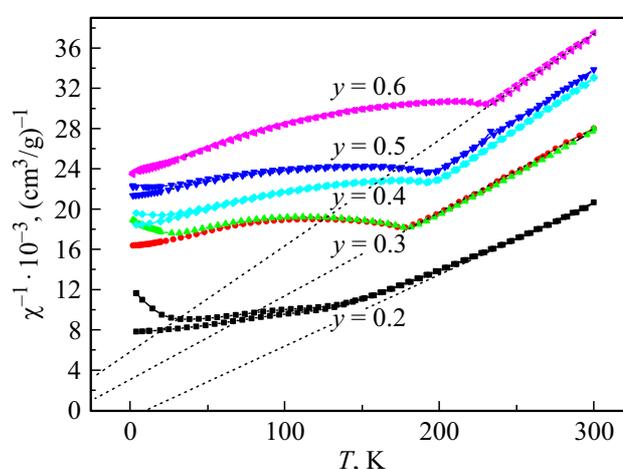


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2-0.6$) при 5 кОе.

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 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-

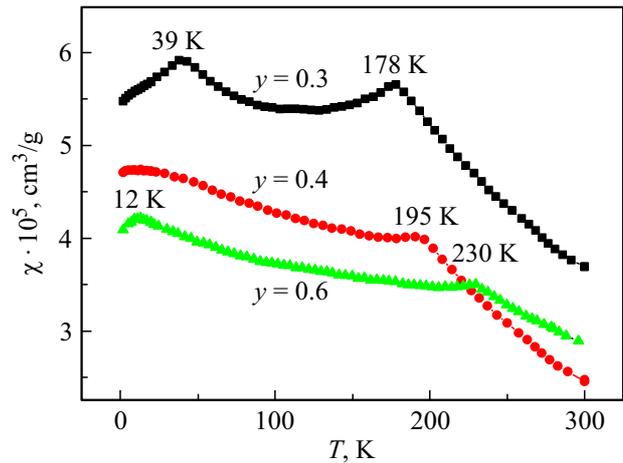


Рис. 7. Температурная зависимость АС магнитной восприимчивости χ' для $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ при y , равном 0.3, 0.4 и 0.6.

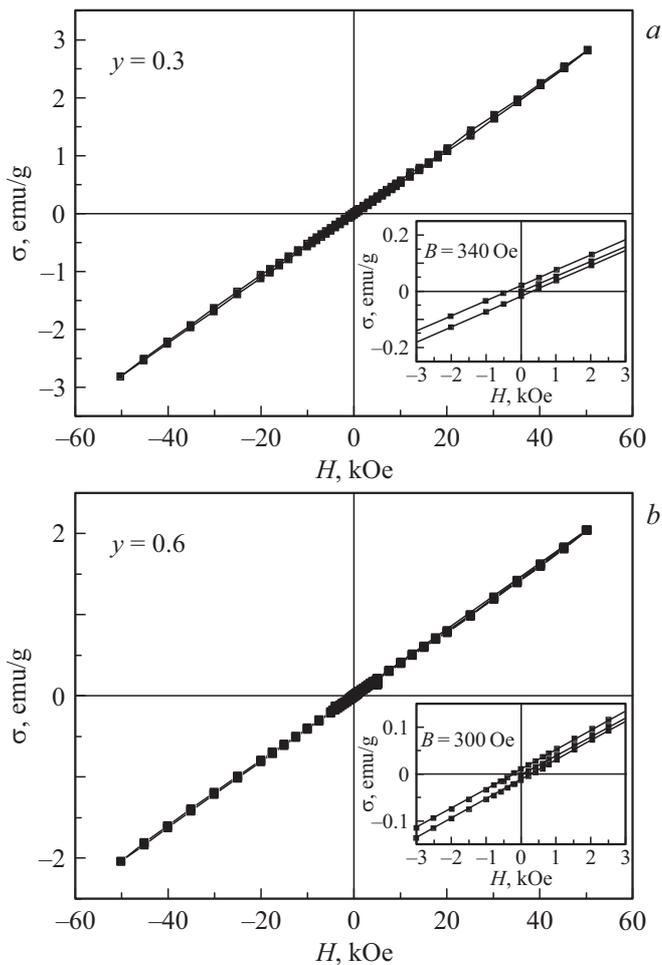


Рис. 6. Зависимость намагниченности σ от приложенного магнитного поля для а) $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.94}$ ($y = 0.3$) и б) $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{2.69}$ ($y = 0.6$) при 2 К.

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

Из данных табл. 2 следует, что экспериментально найденный эффективный магнитный момент μ_{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 μ_{calc} в предположении, что марганец находится в виде катионов Mn^{4+} , а кобальт — в виде 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 Mn^{4+} , а Co в виде катионов 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 μ_{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 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	μ_{calc}, μ_B	μ_{exp}, μ_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 Mn^{4+} и Co^{2+} . Присутствие катионов 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 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 Mn^{3+} (с ионным радиусом 0.645 Å [21]), которые замещаются катионами Co^{3+} , имеющими меньшие размеры (0.61 Å). В дальнейшем определяющий вклад в размеры элементарной ячейки и переход к кубической структуре вносят катионы 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 Θ 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 Θ происходят, по видимому, за счет усиления АФМ взаимодействий $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ на фоне ослабления ФМ взаимодействий. Появление скачка χ 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 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 Mn^{3+} на катионы кобальта Co^{2+} и 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, содержащий 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 Θ 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