

Г. С. Петров, доцент; С. В. Шевченко, ассистент;  
Н. Н. Лубинский, аспирант; А. В. Сушкевич, студентка

### СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА В КОБАЛЬТИТАХ $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ , $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$

In this work specific magnetic susceptibility was determined at 80–950 K by the Faraday method for the cobaltites  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ) and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ . On the basis of the data obtained effective magnetic moment  $\mu_{\text{ef}}$  was calculated as well as a fraction of the  $\text{Co}^{3+}$  ions in different spin states was evaluated. It is shown that spin transition of the  $\text{Co}^{3+}$  ions from intermediate spin to high spin state as a rule takes place at 320–660, 260–760 K for the  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  respectively. It is found that for lanthanum cobaltites a fraction of  $\text{Co}^{3+}$  ions in high spin state does not exceed 55 % at 660–950 K.

**Введение.** Известно, что в кобальтитах лантана, неодима и других редкоземельных элементов со структурой перовскита  $\text{ACoO}_3$  (A – редкоземельный элемент) в интервале температур 0–800 K наблюдается переход ионов кобальта  $\text{Co}^{\text{III}}$  из низкоспинового (НС) состояния ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) ( $S = 0$ ) в промежуточнospиновое (ПС)  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) ( $S = 1$ ) и затем в высокоспиновое (ВС) состояние ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) ( $S = 2$ ) [1, 2]. Эффективным методом исследования спинового состояния парамагнитных ионов металлов является измерение их магнитной восприимчивости  $\chi$  при различных температурах.

Магнитная восприимчивость  $\text{LaCoO}_3$  исследована многими авторами [2–5]. Установлено, что при температурах, близких к 0 K, она мала (практически равна величине диамагнитной составляющей) и при повышении температуры возрастает, достигая максимума около 100 K, затем падает – сначала значительно, а потом с постепенным замедлением, и в интервале температур 450–550 K изменяется незначительно. В отличие от  $\text{LaCoO}_3$ , в котором ион  $\text{La}^{3+}$  является диамагнитным, в  $\text{NdCoO}_3$  ион  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3 5s^2 5p^0$ ) является парамагнитным ( $\mu_{\text{эф}} = 3,62 \mu_B$ ) [6]. На зависимости  $\chi(T)$  кобальтитов неодима и других редкоземельных элементов, кроме лантана, спиновый переход ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , как показано в работе [4], явно не проявляется, поскольку маскируется температурной зависимостью магнитной восприимчивости парамагнитных ионов редкоземельных элементов. Нами показано [7], что в интервале температур 100–230 K магнитная восприимчивость твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  удовлетворительно описывается законом Кюри – Вейсса. Расчеты молярной постоянной Кюри  $C_M$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$  кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  ( $0,5 \leq x \leq 0,9$ ) показали, что в интервале температур 100–230 K магнитный момент определяется в основном магнитным моментом ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$ , ионы кобальта преимущественно находятся в НС состоянии, а некоторое их количество присутствует также в ПС состоянии. В работе [8] изучена магнитная восприимчивость твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и показано, что в ко-

бальтитах с большим содержанием европия ионы  $\text{Co}^{3+}$  вплоть до 400 K в основном находятся в НС состоянии.

Цели работы: экспериментальное определение в интервале температур 80–950 K магнитной восприимчивости  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  и кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ), расчет эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$ ; оценка на основании данных по  $\mu_{\text{эф}}$  доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в различных спиновых состояниях.

**1. Методика эксперимента.** Кобальтиты  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ),  $\text{NdGaO}_3$  получены керамическим методом из оксидов лантана, неодима, кобальта, галлия. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch с добавлением этанола для улучшения пресуемости. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 10 и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 K и отжигали при температуре 1473 K на воздухе в течение пяти часов. После предварительного отжига таблетки дробили, мололи, перепрессовывали и обжигали при 1473 K на воздухе в течение 20 часов.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометре ДРОН-3, показал, что все образцы были однофазными. Удельная магнитная восприимчивость  $\chi_{\text{уд}}$  в интервале температур 80–950 K определена методом Фарадея [9] в магнитном поле 8,6 кЭ. В интервале температур, в котором магнитная восприимчивость исследованных кобальтитов от температуры изменялась по закону Кюри – Вейсса:

$$\frac{1}{\chi_{\text{уд}}} = \frac{T}{C_{\text{уд}}} - \frac{\Theta}{C_{\text{уд}}},$$

были определены  $C_{\text{уд}}$ ,  $\Theta$  ( $C_{\text{уд}}$ ,  $\Theta$  – соответственно удельная постоянная Кюри и постоянная Вейсса). Величины молярной постоянной Кюри  $C_M$  определены путем умножения  $C_{\text{уд}}$  на

молярную массу формульной единицы кобальтитов. Принималось, что ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, и состав кобальтитов, содержащих избыток кобальта по отношению к редкоземельному элементу, выражали формулами:  $\text{Nd}(\text{La})\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  или  $\text{Nd}_{1/(1+x)}(\text{La})_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ). Согласно первой формуле, катионная подрешетка редкоземельных ионов заполнена полностью, а в подрешетках кобальта и кислорода содержится избыток соответствующих ионов. Вторая формула является более вероятной и относится к случаю, когда редкоземельная и кислородная подрешетки содержат вакансии, а подрешетка кобальта заполнена полностью. Согласно теории парамагнетизма [6, 9], для веществ, содержащих в одной формульной единице один парамагнитный ион (например,  $\text{LaCoO}_3$ ), молярная постоянная Кюри рассчитывается по формуле

$$C_M = \frac{N_A \mu_{\text{эф}}^2 \mu_B^2}{3k},$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $k$  – постоянная Больцмана;

$$\mu_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{3kC_M}{N_A \mu_B^2}} = 2,83\sqrt{C_M}.$$

В случае если в формульной единице вещества содержится два одинаковых или различных парамагнитных иона (как, например, в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdCoO}_3$ ), то 1 моль такого соединения содержит 2 моля парамагнитных ионов и

$$\mu_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{3kC_M}{2N_A \mu_B^2}} = 2\sqrt{C_M}.$$

Один моль кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ), содержащих избыток кобальта, содержит  $(1+x)$  моль парамагнитных ионов кобальта и

$$\mu_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{3kC_M}{(1+x)N_A \mu_B^2}}.$$

В связи с этим для расчета  $\mu_{\text{эф}}$  кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ) использовали коэффициенты перед  $\sqrt{C_M}$ , равные 2,760, 2,696 и 2,697 соответственно, и при расчете  $C_M$  бралась молярная масса, отвечающая формуле  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ . Один моль  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  содержит  $(2+x)$  моль парамагнитных ионов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) и

$$\mu_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{3kC_M}{(2+x)N_A \mu_B^2}}.$$

Поэтому для расчета  $\mu_{\text{эф}}$  кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15$ ) коэффициенты перед  $\sqrt{C_M}$  принимали равными 1,975;

1,952; 1,929 соответственно. Для расчета  $\mu_{\text{эф}}$  кобальтитов, состав которых выражается формулами  $\text{Nd}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ ,  $\text{La}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ , молярную массу определяли согласно этим формулам. Рассчитанные коэффициенты перед  $\sqrt{C_M}$  для определения  $\mu_{\text{эф}}$  кобальтита  $\text{Nd}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ , в котором содержится  $(1 + 1/(1+x))$  парамагнитных ионов кобальта и неодима, для  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  равны 2,024; 2,047; 2,068 соответственно. В  $\text{La}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$  содержится 1 моль парамагнитных ионов  $\text{Co}^{3+}$ , и для них расчет  $\mu_{\text{эф}}$  проводили по формуле

$$\mu_{\text{эф}} = 2,83\sqrt{C_M}.$$

**2. Результаты и их обсуждение.** Экспериментальные магнитные данные для исследованных кобальтитов приведены на рис. 1–3. Из рис. 1 и 2 видно, что для  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  закон Кюри–Вейсса удовлетворительно выполняется в интервале температур 120–550 К, а для  $\text{NdGaO}_3$  – в двух интервалах температур (240–350 и 560–940 К), а для  $\text{NdCoO}_3$  и  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ) – в двух интервалах температур (170–260 и 760–950 К). Для этих интервалов температур методом наименьших квадратов определены удельные постоянные Кюри  $C_{\text{уд}}$ , а затем для двух моделей, выражающих состав исследованных кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{Nd}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ , содержащих избыток кобальта, рассчитаны молярные постоянные Кюри  $C_M$ , по которым были вычислены эффективные магнитные моменты  $\mu_{\text{эф}}$ , выраженные в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ). Показано, что для обеих моделей дефектности кристаллической структуры кобальтитов неодима с одним и тем же значением  $x$  величины  $\mu_{\text{эф}}$  были одинаковыми; в табл. 1 приведены их значения, полученные для формулы  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ .

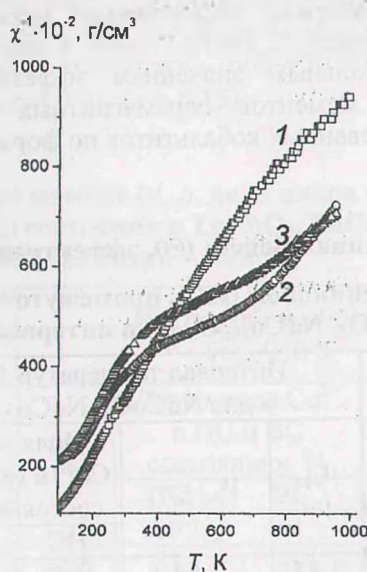


Рис. 1. Зависимость  $1/\chi$  от температуры для  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ :  $x = 0$  (2); 0,1 (3)

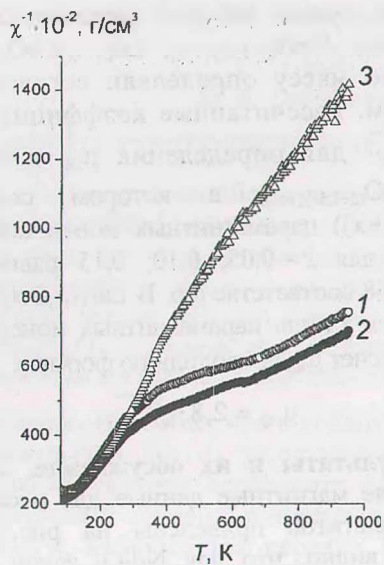


Рис. 2. Зависимость  $1/\chi$  от температуры для  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$ :  $x = 0,05$  (1);  $0,15$  (2) и  $\text{NdGaO}_3$  (3)

Удельная магнитная восприимчивость при 298 К ( $\chi_{\text{уд},298}$ ) для  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , определенная нами, равна  $3,00 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ , что согласуется с величиной  $2,91 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ , приведенной в справочнике [10]. Установлено, что эффективный магнитный момент ионов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu_{\text{эф}, \text{Nd}^{3+}}$ ) в оксиде  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

равен  $3,52\mu_{\text{В}}$ , что согласуется с величиной  $3,5\mu_{\text{В}}$ , приведенной в [11], и несколько меньше теоретического значения  $3,62\mu_{\text{В}}$  [6], а для  $\text{NdGaO}_3$  в интервалах температур (240–350 и 560–940 К) он равен  $3,39$  и  $4,20\mu_{\text{В}}$  соответственно.

Магнитные восприимчивости различных парамагнитных ионов складываются аддитивно, и, исходя из закона Кюри, аддитивно складываются квадраты эффективных магнитных моментов ионов. С учетом этого в работе по экспериментальным значениям эффективных магнитных моментов парамагнитных ионов ( $\mu_{\text{эф}}$ ) исследованных кобальтитов по формуле

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \frac{1}{2+x} \mu_{\text{эф}, \text{Nd}^{3+}}^2 + \frac{1+x}{2+x} \mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}^2$$

определены эффективные магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$ ) в кобальтитах  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  (табл. 1), по которым проведена оценка доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в различных спиновых состояниях (табл. 1). При этом принималось, что для интервалов температур (170–260 и 760–950 К) эффективный магнитный момент ионов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu_{\text{эф}, \text{Nd}^{3+}}$ ) равен  $3,62$  и  $4,2\mu_{\text{В}}$  (кроме  $\text{NdCoO}_3$ ) соответственно. Теоретические значения эффективных магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в спиновых состояниях НС, ПС, ВС равны  $0$ ;  $2,83$ ;  $4,9\mu_{\text{В}}$  соответственно. Для интервала температур 170–260 К рассчитанная величина  $\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$  в твердых растворах  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$

(табл. 1) меньше теоретической величины  $\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$  в ПС состоянии ( $2,83\mu_{\text{В}}$ ). Следовательно, можно предположить, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в этих твердых растворах находятся преимущественно в НС и ПС состояниях, и поэтому доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ПС состоянии ( $y$ ) определялась по формуле

$$\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}^2 = 2,83^2 y.$$

Установлено, что в интервале температур 170–260 К больше половины ионов кобальта в  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$  находится в НС состоянии, а остальные – в ПС состоянии. В интервале температур 260–760 К для  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$  закон Кюри – Вейсса не выполняется, что указывает на протекание в этом интервале температур термически стимулированного спинового перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$  из НС в ПС состояние и из ПС в ВС состояние. В интервале температур 760–950 К для  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$  зависимость  $1/\chi_{\text{уд}}$  от температуры является линейной (рис. 2).

Таблица 1

Постоянная Вейсса ( $\Theta$ ), эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$ ), доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом (НС), промежуточнospиновом (ПС), высокоспиновом (ВС) состоянии в  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$  в интервалах температур выполнения закона Кюри – Вейсса

Состав	Интервал температур 170–260 К для $\text{NdCoO}_3$ , $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$				Интервал температур 760–950 К для $\text{NdCoO}_3$ , $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1.5x}$					
	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_{\text{В}}$	$\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$	Доля ионов $\text{Co}^{3+}$ в НС и ПС состояниях, %		$\Theta$ , К	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_{\text{В}}$	$\mu_{\text{эф}, \text{Co}^{3+}}$	Доля ионов $\text{Co}^{3+}$ в ПС и ВС состояниях, %		$\Theta$ , К
			НС	ПС				ПС	ВС	
$\text{NdCoO}_3$	2,87	1,84	58	42	-32	3,52	3,42	77	23	61
$\text{NdCo}_{1,05}\text{O}_{3,075}$	2,64	1,06	86	14	-37	4,42	4,62	17	83	-535
$\text{NdCo}_{1,1}\text{O}_{3,15}$	2,82	1,81	59	41	-51	4,38	4,54	21	79	-426
$\text{NdCo}_{1,15}\text{O}_{3,225}$	2,84	1,92	54	46	-56	4,12	4,05	48	52	-279

Это позволило по  $\chi_M$  определить  $\mu_{\text{эф}}$ , по которым были определены  $\mu_{\text{эф, Co}^{3+}}$ , и по уравнению

$$\mu_{\text{эф, Co}^{3+}}^2 = (1 - y) 2,83^2 + 4,9^2 y,$$

рассчитаны доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в ПС и ВС состояниях в  $\text{NdCoO}_3$  и  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  в этом интервале температур (табл. 1). Установлено, что в интервале температур 760–950 К в кобальтатах неодима, содержащих избыток кобальта, большинство ионов  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии.

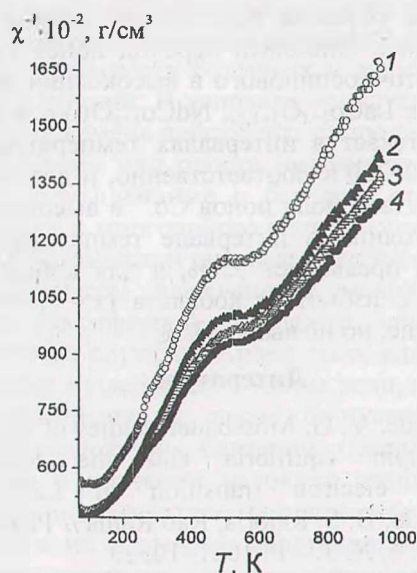


Рис. 3. Зависимость  $1/\chi$  от температуры для  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ :  $x = 0$  (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,15 (4)

При температурах ниже 170 К в исследованных кобальтатах неодима протекает переход ионов кобальта из НС в ПС состояние. В интервале температур 170–260 К молярная доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ПС состоянии не меняется, и для кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  со значениями  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  она равна 14, 41, 46 % соответственно. Анализ данных, полученных

для интервала температур 760–950 К, показывает, что при этих температурах в стехиометрическом по кобальту  $\text{NdCoO}_3$  лишь 23 % ионов кобальта находится в ВС состоянии, а остальные – в ПС состоянии. В интервале температур 760–950 К для  $\text{NdCoO}_3$  и  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  выполняется закон Кюри – Вейсса, и спиновый переход ионов  $\text{Co}^{3+}$  не происходит. В основном он протекает в интервале температур 260–760 К, в котором закон Кюри – Вейсса не выполняется. В этом интервале температур у  $\text{NdCoO}_3$  доля ионов кобальта, находящихся в ПС состоянии, увеличивается с 42 до 77 %, и появляется 23 % ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС состоянии. При этом 58 % ионов кобальта, находящихся при температурах 170–260 К в НС состоянии, в области температур 260–760 К полностью переходят в ПС и ВС состояния.

Из рис. 3 (кривая 1) видно, что закон Кюри – Вейсса для  $\text{LaCoO}_3$  удовлетворительно выполняется в интервалах температур 300–420 К, 660–950 К, а для  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  – для температур 210–320 К, 660–950 К (рис. 3). Для этих интервалов температур определены значения эффективных магнитных моментов ( $\mu_{\text{эф}}$ ) (табл. 2), которые для  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  равны  $\mu_{\text{эф, Co}^{3+}}$  (табл. 2), и поэтому по ним были рассчитаны доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в различных спиновых состояниях. Установлено, что увеличение содержания кобальта в исследованных кобальтатах лантана  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  приводит к постепенному увеличению  $\chi_{\text{уд, 298}}$  от значения  $1,21 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$  для  $\text{LaCoO}_3$  до  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$  для  $\text{LaCo}_{1,15}\text{O}_{3,225}$ . Увеличение содержания кобальта в  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ) приводит к постепенному увеличению  $\mu_{\text{эф}}$ : в интервале температур 210–320 К – от  $3,08 \mu_B$  ( $x = 0$ ) до  $3,73 \mu_B$  ( $x = 0,15$ ), а в интервале температур 660–950 К – от  $3,60 \mu_B$  ( $x = 0$ ) до  $4,09 \mu_B$  ( $x = 0,15$ ).

Таблица 2  
Постоянная Вейсса ( $\Theta$ ), эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эф}}$ ), доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в промежуточноспиновом (ПС), высокоспиновом (ВС) состоянии в  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  в интервалах температур выполнения закона Кюри – Вейсса

Состав	Интервал температур 300–420 К для $\text{LaCoO}_3$ , 210–320 К для $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$				Интервал температур 660–950 К			
	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_B$	Доля ионов $\text{Co}^{3+}$ в ПС и ВС состояниях, %		$\Theta$ , К	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_B$	Доля ионов $\text{Co}^{3+}$ в ПС и ВС состояниях, %		$\Theta$ , К
		ПС	ВС			ПС	ВС	
$\text{LaCoO}_3$	3,08	91	9	-100	3,60	69	31	-152
$\text{LaCo}_{1,05}\text{O}_{3,075}$	3,39	78	22	-136	3,98	51	49	-234
$\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3,15}$	3,60	69	31	-187	4,08	46	54	-274
$\text{LaCo}_{1,15}\text{O}_{3,225}$	3,73	63	37	-225	4,09	45	55	-267

Эти величины несколько больше теоретического значения магнитного момента ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в ПС состоянии ( $2,83\mu_B$ ), но меньше теоретической величины  $\mu_{\text{эф},\text{Co}^{3+}}$  в ВС состоянии ( $4,9\mu_B$ ), что однозначно свидетельствует о наличии в исследованных кобальтатах лантана при температурах выше 210 К ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в ПС и ВС состояниях. Доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС и ПС состояниях в твердых растворах  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  определяли по уравнению

$$\mu_{\text{эф},\text{Co}^{3+}}^2 = (1-y)2,83^2 + y4,9^2,$$

где  $y$  – доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС состоянии (табл. 2).

Полученные данные показывают, что в интервале температур 210–320 К избыток кобальта приводит к постепенному увеличению содержания ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС состоянии: от 9 % ( $x=0$ ) до 37 % ( $x=0,15$ ). В интервале температур 660–950 К избыток кобальта увеличивает долю ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС состоянии от 31 % ( $x=0$ ) до 55 % ( $x=0,15$ ). Для  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $0 < x \leq 0,15$ ) повышение температуры от 320 до 660 К (закон Кюри – Вейсса не выполняется) приводит к увеличению содержания ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ВС состоянии. В интервале температур 660–950 К выполняется закон Кюри – Вейсса, что указывает на отсутствие протекания в этом диапазоне температур спинового перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

**Заключение.** В интервале температур 80–950 К измерена удельная магнитная восприимчивость ( $\chi_{\text{уд}}$ )  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  и  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $\text{Nd}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ ),  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $\text{La}_{1/(1+x)}\text{CoO}_{(3+1,5x)/(1+x)}$ ) ( $x=0; 0,05; 0,10; 0,15$ ). Установлено, что для  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  закон Кюри – Вейсса удовлетворительно выполняется в интервале температур 120–550 К и  $\mu_{\text{эф}} = 3,52\mu_B$ . В  $\text{NdGaO}_3$  закон Кюри – Вейсса выполняется в интервалах температур (240–350 К, 560–940 К), в которых  $\mu_{\text{эф},\text{Nd}^{3+}}$  равен 3,39,  $4,2\mu_B$  соответственно. Для исследованных кобальтитов закон Кюри – Вейсса выполняется в двух интервалах температур: (170–260 К, 760–950 К) – для  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ , (300–420 К, 660–950 К) – для  $\text{LaCoO}_3$ , (210–320 К, 660–950 К) – для  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ . Для этих интервалов температур определены  $\mu_{\text{эф}}$ , по которым рассчитаны  $\mu_{\text{эф},\text{Co}^{3+}}$  и доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в низкоспиновом, промежуточнospиновом и высокоспиновом состояниях.

Установлено, что в интервале температур 760–950 К у  $\text{NdCoO}_3$  лишь 23 % ионов  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии, а у  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  ( $x=0,05; 0,10$ ) в этом интервале температур доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом

состоянии составляет 83 и 79 % соответственно, а остальные ионы кобальта находятся в ПС состоянии. В  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  повышение температуры от 320 К до 660 К приводит к увеличению доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии для значений  $x=0; 0,05; 0,10; 0,15$  от 9, 22, 31, 37 % соответственно до 31, 49, 54, 55 %. В интервале температур 660–950 К в  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  и 760–950 К в  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  спиновый переход не происходит (закон Кюри – Вейсса выполняется).

Таким образом, полученные данные показывают, что спиновый переход ионов  $\text{Co}^{3+}$  из промежуточнospинового в высокоспиновое состояние в  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3+1,5x}$  в основном протекает в интервалах температур 320–660 и 260–760 К соответственно, и для кобальтитов лантана доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии в интервале температур 660–950 К не превышает 55 %, а для кобальтитов неодима с избытком кобальта ( $x=0,05; 0,10$ ) она больше, но не выше 83 %.

### Литература

1. Bhide, V. G. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in  $\text{LaCoO}_3$  / V. G. Bhide, D. S. Rajoria, Rao Rama // *Phys. Rev.* 1972. – V. 6, № 3. – P. 1021–1032.
2. Radaelli, P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / P. G. Radaelli, S.-W. Cheong // *Phys. Rev. B.* 2002. – V. 66, № 6. – P. 094408-1–094408-9.
3. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / C. Zobel [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 3. – P. 020402-1–020402-3.
4. NMR study of the spin state of  $\text{RCoO}_3$  / M. Itoh [et al.] // *Physica B.* – 1999. – V. 259. – P. 902–903.
5. Sun, J. R. Spin-state transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  perovskites / J. R. Sun, R. W. Li, B. G. Shen // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89, № 2. – P. 1331–1335.
6. Кринчик, Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – М.: МГУ, 1976. – 367 с.
7. Магнитная восприимчивость кобальтитов двойной системы  $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$  / С. В. Курган [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в.* – 2005. – Вып. XIII. – С. 59–62.
8. Spin-state transition and metal-insulator transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  / J. Baier [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 014443-1–014443-10.
9. Селвуд, П. Магнетохимия / П. Селвуд. – М.: Изд-во иностран. лит., 1958. – 457 с.
10. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 387 с.
11. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – 353 с.