

С. В. Курган, ассистент; Г. С. Петров, доцент;
К. И. Янушкевич, ст. науч. сотрудник ИФТТП НАН Беларуси

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОБАЛЬТИТОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$

In the present work the investigation of magnetic susceptibility of solid solutions of lanthanum, neodymium $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) cobaltites was carried out in the temperature interval 100–800 K. It is established that magnetic susceptibility of solid solutions, containing 50 and more mol. % of neodymium ions, depending on temperature changes according to the Curie-Weiss law in the temperature interval 100–230 K. The analysis of the obtained results showed that in the temperature interval 100–230 K the cobalt ions in solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x \geq 0.5$) are mainly in the low spin state.

Кобальтиты ACoO_3 (A – редкоземельный или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно [1–3]. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4–6], особыми магнитными свойствами [7–10] и заметной электрохимической [11] и каталитической активностью [12]. При этом в последние годы различные кобальтиты вновь стали интенсивно исследоваться во всем мире, что связано как с большой научной значимостью получаемых результатов, так и с практическим использованием кобальтитов в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и топливных элементов [12, 13], а также для изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха и устройств (химических реакторов), в которых одновременно используются каталитические свойства и мембранное разделение газовых смесей [3].

Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима, гадолиния и других редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой искаженного перовскита в интервале температур 100–800 K наблюдается переход ионов кобальта из низкоспинового состояния Co^{III} ($t_{2g}^6 e_g^0$) ($S = 0$) в промежуточнospиновое Co^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^1$) ($S = 1$) или в высокоспиновое состояние ($t_{2g}^4 e_g^2$) ($S = 2$), который сопровождается фазовым переходом полупроводник – металл [1, 14].

Эффективным методом исследования спинового состояния является метод, основанный на измерении магнитной восприимчивости при различных температурах.

Магнитная восприимчивость кобальтита лантана LaCoO_3 (рис. 1) исследована многими авторами [15–19]. Установлено, что при температурах, близких к 0 K, она мала (практически равна величине диамагнитной состав-

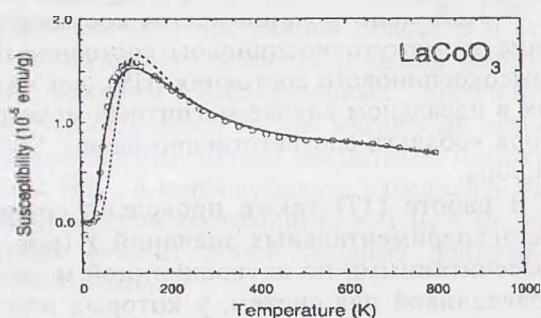


Рис. 1. Магнитная восприимчивость кобальтита лантана LaCoO_3 [15]

ляющей) и при повышении температуры возрастает, достигая максимума около 100 K, затем падает сначала значительно, а потом с постепенным замедлением, и в интервале температур 500–600 K изменяется очень незначительно. Такой ход температурной зависимости парамагнитной восприимчивости является аномальным по сравнению с температурной зависимостью магнитной восприимчивости парамагнитных оксидов редкоземельных элементов, например, Sm_2O_3 (рис. 2) [16]. В связи с этим в ряде работ был проведен анализ полученной температурной зависимости χ кобальтита лантана.

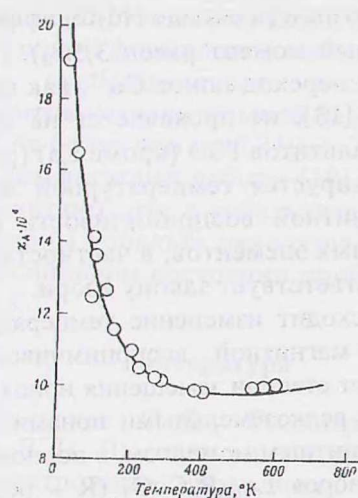


Рис. 2. Магнитная восприимчивость Sm_2O_3 [16]

Так, в работе [15] проведено сравнение экспериментально полученной температурной зависимости χ (рис. 1) с зависимостью, рассчитанной по уравнению

$$\chi = \frac{\chi_{IS} P_{IS}^{eff2} + \chi_{HS} P_{HS}^{eff2}}{3k_B T}, \quad (1)$$

где P_{IS}^{eff2} , P_{HS}^{eff2} – магнитные моменты ионов кобальта в промежуточнospиновом и высокоспиновом состояниях.

В этой модели принимается сосуществование промежуточнospинового состояния (IS) и высокоспинового состояния (HS), для которых в идеальном случае магнитные моменты ионов кобальта соответственно равны $2,83\mu_B$ и $4,90\mu_B$.

В работе [17] также проведено сравнение экспериментальных значений χ (рис. 3) с рассчитанными по активационной модели, справедливой для систем, у которых немагнитное состояние является основным, а магнитное состояние (только спиновое) является возбужденным состоянием. Для кобальтата лантана низкоспиновое является основным, а высоко-(промежуточно)спиновое состояние является возбужденным. Для таких систем:

$$\chi^c(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 v S(S+1)(2S+1) e^{-\Delta/T}}{3k_B T (1 + v(2S+1) e^{-\Delta/T})}, \quad (2)$$

где Δ – энергетическое расщепление основного и возбужденного состояний; v – орбитальное вырождение для возбужденного состояния.

В отличие от кобальтата лантана, в котором ион La^{3+} является диамагнитным, в кобальтите неодима ион Nd^{3+} ($4f^3 5s^2 5p^6$) является парамагнитным (в оксиде Nd_2O_3 эффективный магнитный момент равен $3,5\mu_B$). Поэтому спиновый переход ионов Co^{3+} , как показано в работе [18], не проявляется на кривой $\chi(T)$ для кобальтитов РЗЭ (кроме La) (рис. 4), так как маскируется температурной зависимостью магнитной восприимчивости ионов редкоземельных элементов, в частности Nd^{3+} , и больше соответствует закону Кюри.

Как происходит изменение температурной зависимости магнитной восприимчивости в зависимости от степени замещения ионов лантана другими редкоземельными ионами, обладающими магнитным моментом, в полном ряду твердых растворов $La_{1-x}R_xCoO_3$ (R – редкоземельный элемент) в опубликованных работах мы не обнаружили.

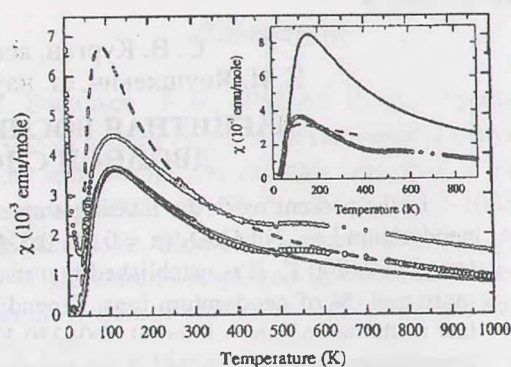


Рис. 3. Магнитная восприимчивость $LaCoO_3$ [17]

Опубликована только одна работа [19], в которой проведено изучение спинового перехода ионов кобальта в твердых растворах $La_{1-x}Sm_xCoO_3$ при небольшом замещении лантана на самарий ($x \leq 0,2$). Установлено, что температура спинового перехода ионов кобальта линейно возрастает при увеличении содержания ионов самария.

В настоящей работе нами в интервале температур 100–800 К методом Фарадея проведено измерение магнитной восприимчивости четырех составов твердых растворов двойной системы $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 0,9$). Результаты представлены на рис. 5.

Анализ полученных результатов показал, что в интервале температур 100–230 К магнитные восприимчивости твердых растворов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$, содержащих 50, 75, 90% неодима, в зависимости от температуры изменяются по закону Кюри – Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}. \quad (3)$$

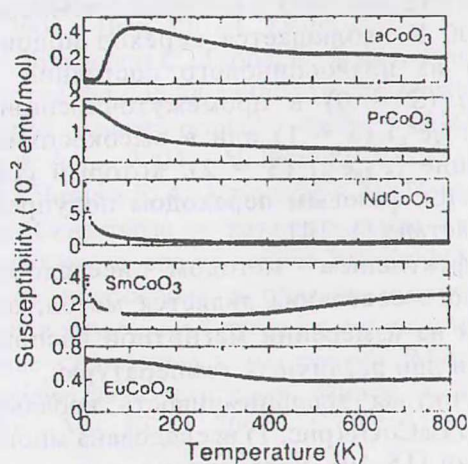


Рис. 4. Магнитная восприимчивость кобальтитов $LaCoO_3$, $PrCoO_3$, $NdCoO_3$, $SmCoO_3$, $EuCoO_3$ [18]

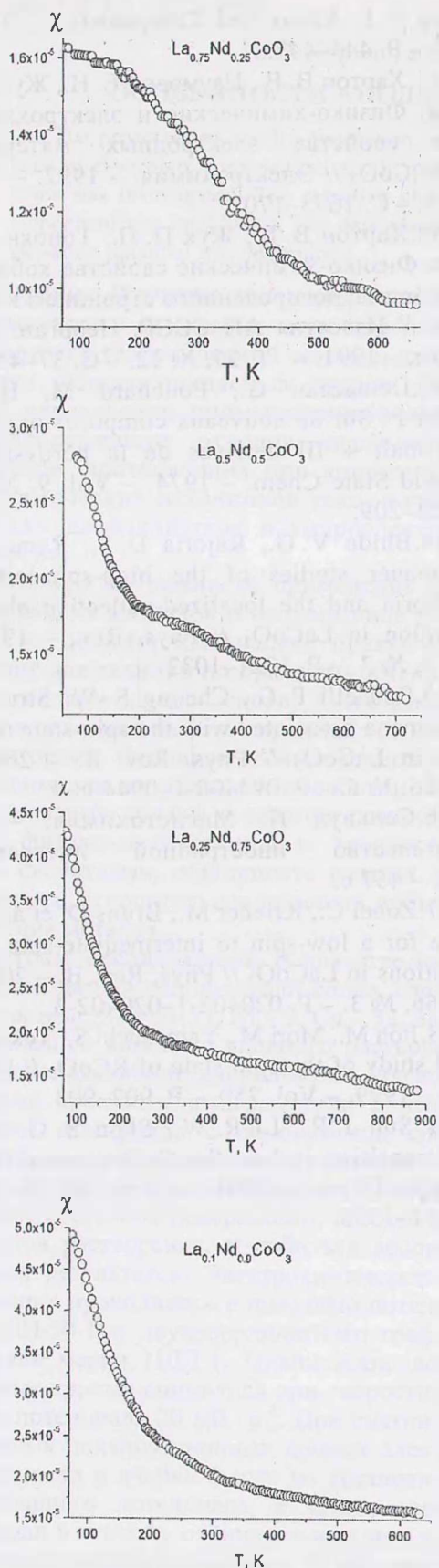


Рис. 5. Магнитная восприимчивость твердых растворов кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$).

Нами в этом интервале температур по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $1/\chi$ от T определены удельные постоянные C , которые затем были перерасчитаны на C мол. (таблица) для исследованных твердых растворов $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$.

Затем по формуле

$$\mu_{\text{эфф}} = 2.83\sqrt{C} \quad (4)$$

нами рассчитаны эффективные магнитные моменты, выраженные в магнетонах Бора, которые помещены в таблице. В таблице указаны также величины постоянной Вейсса Θ и величины магнитного момента μ одной формульной единицы исследованных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, если бы их магнитный момент определялся бы только магнитным моментом ионов Nd^{3+} , а ионы кобальта находились бы в низкоспиновом состоянии ($s = 0, \mu_s = 0$). Магнитный момент ионов неодима принимался равным $3.62\mu_B$.

Таблица

Величины постоянной Вейсса Θ , эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ и величины магнитного момента одной формульной единицы μ исследованных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

Состав твердого раствора	$C_{\text{мол}}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	$\mu = 3.62 \cdot x, \mu_B$	Θ, K
$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.497	2.00	1.81	60
$\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$	1.149	3.03	2.72	20
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$	1.382	3.33	3.26	35

Полученные расчеты показывают, что в интервале температур 100–230 К ионы кобальта в основном находятся в низкоспиновом состоянии, так как их вклад в магнитный момент одной формульной единицы и в магнитную восприимчивость исследованных кобальтитов незначительный ($\mu_{\text{эфф}}$ отличается от μ не более чем на $0,31\mu_B$). Это согласуется с результатами работы [18], авторы которой считают, что в кобальтитах РЗЭ (кроме La) ионы кобальта находятся в основном в низкоспиновом состоянии приблизительно до 500 К.

Литература

1. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрорхимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.

2. Хартон В. В. Физико-химические свойства твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04. – Мн., 1993. – 185 с.
3. Вашук В. В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: Дисс. ...д-ра хим. наук: 02.00.04. – Мн., 2000. – 310 с.
4. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Махнач Л. В. Электропроводность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.2-1.0$) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 1031–1036.
5. Черепанов В. А., Петров В. А., Кропанев А. Ю. и др. Электрические свойства двойных оксидов РЗЭ и кобальтита состава RCoO_3 // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 7. – С. 1856–1857.
6. Petrov A. N., Kononchuk O. F., Andreev A. V. et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 80. – P. 189–199.
7. Aso K., Miyahara S. The crystal structure and magnetic property of GdCoO_3 // J. Phys. Soc. – Japan. – 1964. – Vol. 19, № 4. – P. 778–779.
8. Chakrabarty D. K., Bandyopadhyay A., Patil S. B., Shringi S. N. Magnetic and Mössbauer studies of some mixed cobaltites of the lanthanides and alkaline metals. // Phys. Status Solidi. – 1977. – Vol. 79a, № 1. – P. 213–222.
9. Yoshii K., Abe H., Nakamura A. Magnetism and transport of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Eu) // Mater. Res. Bull. – 2001. – № 36. – P. 1447–1454.
10. Fondado A., Breijo M. P., Rey-Cabezudo C. et al Synthesis, characterization, magnetism and transport properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites // J. Alloys and Compounds. – 2001. – № 7. – P. 444–447.
11. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Жук П. П. и др. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 1693–1702.
12. Хартон В. В., Жук П. П., Тоноян А. А. и др. Физико-химические свойства кобальтита неодима, легированного стронцием и кальцием // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 37–41.
13. Demazeau G., Pouchard M., Hagenmuller P. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt + III dérivés de la perovskite // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 9, № 3. – P. 202–209.
14. Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in LaCoO_3 // Phys. Rev. – 1972. – Vol. 6, № 3. – P. 1021–1032.
15. Radaelli P. G., Cheong S.-W. Structural phenomena associated with the spin-state transitions in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 6. – P. 094408-1–094408-9.
16. Сельвуд П. Магнетохимия. – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 457 с.
17. Zobel C., Kriener M., Bruns D. et al. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transitions in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 020402-1–020402-3.
18. Itoh M., Mori M., Yamaguchi S., Tokura Y. NMR study of the spin state of RCoO_3 // Physica B. – 1999. – Vol. 259. – P. 902–903.
19. Sun J. R., Li R. W., Shen B. G. Spin-state transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ perovskites // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, № 2. – P. 1331–1335.