

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 537.611
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-539-545>

Поступило в редакцию 14.04.2021
Received 14.04.2021

**Р. А. Лановский, А. В. Никитин, М. В. Бушинский, Н. В. Терешко,
О. С. Мантыцкая, А. Н. Чобот**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Республика Беларусь*

**ОСОБЕННОСТИ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ В-ПОДРЕШЕТКИ
В СИСТЕМЕ $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$**

(Представлено членом-корреспондентом В. М. Федосюком)

Аннотация. Проведено комплексное исследование кристаллической структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств кобальтитов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x = 0,1-0,16$) со структурой типа перовскита. Исследовались поликристаллические образцы, полученные по обычной керамической технологии на воздухе в два этапа. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при комнатной температуре. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, элементарная ячейка всех твердых растворов системы является кубической и описывается пространственной группой Pm3m. Исследования магнитных и резистивных свойств проводились на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 5–315 К. Установлено, что с ростом концентрации Ni температура Кюри (T_c) уменьшается от 230 до 180 К, как и значения намагниченности. Переход в парамагнитное состояние несколько размыт по полю. Согласно данным иодометрического исследования, концентрация ионов Co^{4+} не превышает 35 %. При изменении концентрации ионов Ni объем элементарной ячейки практически не меняется, что обусловлено спиновым кроссовером ионов Co. Показано, что зависимость удельного сопротивления от температуры носит металлический характер, что указывает на стабильность основной проводящей ферромагнитной фазы. Характер обменных взаимодействий различных знаков между ионами В-подрешетки полностью обуславливает поведение системы. Увеличение концентрации ионов Ni сопровождается уменьшением доли ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии и увеличением доли антиферромагнитных и более слабых ферромагнитных взаимодействий. Полученные результаты можно объяснить тем, что ион Co^{4+} может стабилизировать высокоспиновое состояние ближайшего к себе иона Co^{3+} , а в следующих двух координационных сферах стабилизировать ион Co^{3+} в низкоспиновом состоянии, т. е. ферромагнитные комплексы $\text{Co}^{4+}-\text{Co}^{3+}$ (HS) экранируются диамагнитной оболочкой низкоспиновых ионов Co^{3+} , что влечет за собой уменьшение значений намагниченности.

Ключевые слова: магнитные материалы, кобальтиты, перовскиты, обменное взаимодействие

Для цитирования. Особенности обменных взаимодействий ионов В-подрешетки в системе $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ / Р. А. Лановский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 5. – С. 539–545. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-539-545>

**Roman A. Lanovsky, Aliksandr V. Nikitsin, Maxim V. Bushinsky, Nina V. Tereshko,
Olga S. Mantytskaya, Aleksandra N. Chobot**

*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

**FEATURES OF EXCHANGE INTERACTIONS OF THE B-SUBLATTICE IONS
IN THE $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ SYSTEM**

(Communicated by Corresponding Member Valeriy M. Fedosyuk)

Abstract. A comprehensive study of the crystal structure, magnetic and magnetotransport properties of the $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ cobaltite system ($x = 0,1-0,16$) was carried out. The X-ray measurement results indicate that the unit cell of all solid solutions of the system is cubic and is described by the space group Pm3m. It is found that with an increase in the

Ni content, the Curie temperature (T_C) decreases from 230 to 180 K, as well as magnetization values. The magnetic transition is blurred across the field. The iodometric studies show that the concentration of Co^{4+} ions in all samples does not exceed 35 %. The chemical substitution of Co ions by Ni ones does not result in significant modification of the unit cell parameters, which may indicate a spin crossover of Co ions. The temperature dependence of resistivity is metallic in character, which indicates the stability of the main conducting ferromagnetic phase. The nature of exchange interactions of different signs between B-sublattice ions completely determines the behavior of the system. An increase in the content of Ni ions leads both to decrease the component of ferromagnetic exchange interactions between Co^{3+} ions in the intermediate spin state and to increase the fraction of antiferromagnetic and weaker ferromagnetic interactions. In addition, presumably the Co^{4+} ion can stabilize the high spin state of the closest Co^{3+} ion and in the next two coordination spheres it can stabilize the Co^{3+} ion in the low spin state, i. e. the ferromagnetic complexes $\text{Co}^{4+}-\text{Co}^{3+}$ (HS) are shielded by the diamagnetic shell of low spin Co^{3+} ions, which results in decreasing the magnetization values.

Keywords: magnetic materials, cobaltites, perovskites, exchange interaction

For citation: Lanovsky R. A., Nikitsin A. V., Bushinsky M. V., Tereshko N. V., Mantyskaya O. S., Chobot A. N. Features of exchange interactions of the B-sublattice ions in the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 5, pp. 539–545 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-539-545>

Введение. Редкоземельные кобальтиты с перовскитоподобной структурой являются перспективными материалами для использования в качестве твердотельных оксидных источников питания, кислородных мембран, термоэлектрических устройств и датчиков газов, магнитного поля и других направлений благодаря влиянию спиновой степени свободы ионов кобальта на физико-химические свойства [1; 2].

В исходном соединении LaCoO_3 наблюдается два спиновых кроссовера [1–3]. При температурах ниже 30 K LaCoO_3 находится в состоянии, близком к диамагнитному диэлектрику. В интервале температур 30–100 K ионы кобальта переходят из низкоспинового состояния (LS, t_{2g}^6 , $S = 0$) в высокоспиновое (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$). В интервале температур 500–600 K HS состояние становится неустойчивым и, как следствие, происходит переход к металлоподобному поведению электропроводности [3].

При замещении до 18 % ионов La^{3+} ионами стронция Sr^{2+} возникает дальний ферромагнитный порядок. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Sr^{2+} ведет к увеличению намагниченности и повышению температуры Кюри (T_C) от 180 до ~305 K, характерной для стехиометрического соединения $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$ [4–6]. Как известно, отклонение от стехиометрии по кислороду в кобальтитах ведет к антиферромагнитному упорядочению с температурой Нееля (T_N) значительно выше комнатной [7].

В то время как соединения LaCoO_3 , $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$ и относительно недавно полученные кобальтиты с приведенной формулой $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\gamma}$ (Ln – редкоземельный ион) изучены достаточно хорошо, исследований влияния замещения ионов Co ионами Ni на кристаллическую структуру, магнитные и транспортные свойства системы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ не проводилось. В стехиометрическом по кислороду $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ половина ионов Co должна находиться в трехвалентном состоянии, а половина – в четырехвалентном, причем строгой стехиометрии по кислороду в кобальтитах добиться сложно. Благодаря увеличению числа взаимодействующих ионов в различных как валентных, так и спиновых состояниях, замещение части ионов Co ионами Ni должно позволить получить составы с более сложным характером обменных взаимодействий в B-подрешетке. Поэтому нами были поставлены следующие задачи: определение предельных значений растворимости ионов Ni в B-подрешетке для получения однофазных образцов системы твердых растворов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ и их аттестация методом рентгенофазного анализа; определение кристаллической структуры; исследование магнитных и резистивных свойств образцов в зависимости от концентрации ионов Ni; описание особенностей обменных взаимодействий ионов в B-подрешетке.

Материалы и методы эксперимента. Поликристаллические образцы системы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ были получены по обычной керамической технологии на воздухе. В качестве исходных реактивов использовались простые оксиды и карбонат высокой чистоты La_2O_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 , Ni_2O_3 . Исходные реактивы, взятые в стехиометрическом соотношении, перемешивали в планетарной шаровой мельнице фирмы RETSCH PM-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный синтез – при температуре 1000 °C в течение

21–22 ч. Затем полученные образцы измельчались и синтезировались в интервале температур 1200–1350 °С в течение примерно 5–9 ч с охлаждением не менее 10 ч до температуры 300 °С. С увеличением содержания никеля температура синтеза возрастала.

Аттестация образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при комнатной температуре. Шаг сканирования – не более 0,03 градуса, время экспозиции – не менее 5 с. Данные записывались автоматически. Обработка спектров производилась с помощью программного пакета FullProf [8].

Для установления индекса кислородной нестехиометрии использовался метод иодометрического титрования. Каждая серия включала в себя 5–7 экспериментов для повышения точности и исключения фактора ошибки. Образец растворялся в два этапа. Сначала он помещался в колбу Эрленмейера, куда добавлялся 2М раствор KI (хранился над металлическим цинком и не осаждался на воздухе). Затем в колбу добавлялся раствор HCl для растворения образца. Выделившийся свободный йод оттитровывался слабым раствором тиосульфата натрия с использованием микробюретки. Конечная точка титрования определялась с использованием крахмального индикатора, который вводился в раствор непосредственно перед окончанием титрования. Холостым титрованием проверялось отсутствие вклада атмосферного кислорода в экспериментальные данные. Исходя из уравнения электронейтральности и количества оттитровываемого йода высчитывался индекс кислородной нестехиометрии.

Исследования магнитных и резистивных свойств проводились на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом. Индиевые контакты наносились с помощью ультразвука.

Результаты и их обсуждение. Получена серия образцов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ в концентрационной области $x = 0,05–0,22$. Для составов с $x = 0,05–0,16$ уточнение кристаллической структуры при комнатной температуре с использованием дифракции рентгеновского излучения не выявило наличия фаз, отличных от основной фазы со структурой перовскита. Дифракционные пики удалось проиндексировать в рамках однофазной кубической структуры с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Увеличение концентрации ионов Ni $x > 0,16$ ведет к формированию неоднородных образцов.

Исследования с помощью рентгеновской спектроскопии показали, что изменение концентрации ионов Ni для образцов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05–0,16$) не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру. Так как радиус иона никеля меньше радиуса иона Co^{3+} , следовало ожидать уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации ионов Ni, однако этого не наблюдалось, что можно объяснить спиновым кроссовером ионов кобальта. Основные кристаллоструктурные параметры приведены в таблице.

Кристаллоструктурные параметры, значения температуры Кюри и кислородного индекса для системы



Crystal structural parameters, Curie temperature and oxygen index for the $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system

Образец Sample	Пространственная группа Space group	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$3-d$	T, K
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-d}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,831	56,230	2,86	230
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_{3-d}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,830	56,222	2,76	210
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-d}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,830	56,199	2,80	190
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_{3-d}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,831	56,228	2,82	184

Результаты иодометрического исследования образцов показали, что для состава с $x = 0,05$ соотношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ составляет 71,4 % / 28,6 %, для $x = 0,10$ – 87,8 % / 12,2 %, для $x = 0,15$ – 71,1 % / 28,9 % и 65,2 % / 34,8 % для $x = 0,16$. Ввиду нестехиометрии по кислороду содержание ионов Co^{4+} не превышает 35 %. Согласно [9], для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ соединения, содержащие более 50 % Co^{4+} , получить сложно из-за образования примесной фазы $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. Данное утверждение хорошо согласуется с тем фактом, что получить однофазные образцы со степенью замеще-

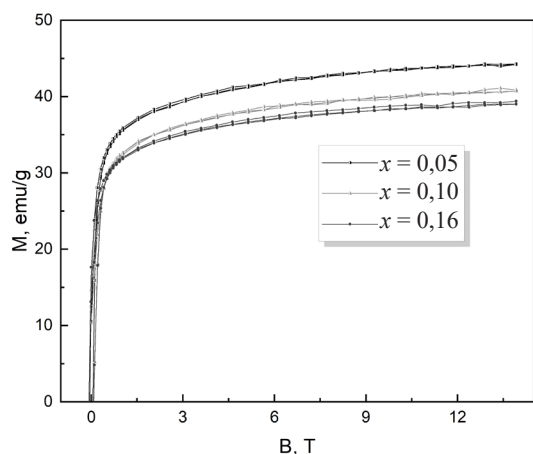


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности образцов системы $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($T = 5$ К)

Fig. 1. Field dependences of the magnetizations of compositions for the $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system ($T = 5$ К)

магнитный момент составляет около $1,5 \mu_B$ на ион Co.

Измерения зависимости сопротивления в различных магнитных полях свидетельствуют о металлическом характере проводимости исследуемых составов, что хорошо согласуется с ферромагнитным характером зависимостей намагниченности. На температурной зависимости сопротивления состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-d}$, приведенной на рис. 3, в поле 1 Тл наблюдается аномалия, совпадающая с температурой магнитного упорядочения.

Для описания поведения системы $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ необходимо понимать характер и знак обменных взаимодействий ионов В-подрешетки. Кроме того, важным фактором является значение кислородного индекса, к которому кобальтиты, как известно, довольно чувствительны. Так, расчетное соотношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ для стехиометрического по кислороду состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ равно 50/50. Однако, согласно данным иодометрического анализа, даже для образца $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_{2,82}$ (максимальное замещение ионов Co ионами Ni) соотношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ составляет лишь 65,2/34,8.

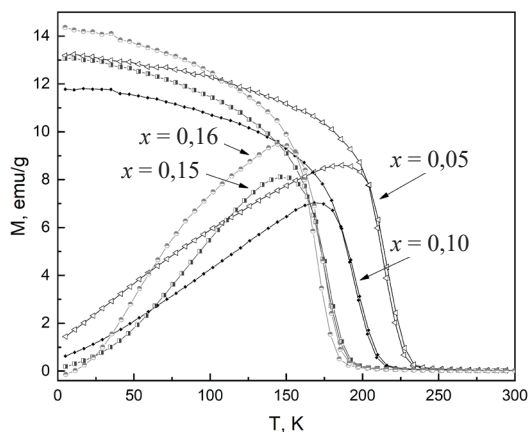


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов системы $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ (FC – образец охлаждается в поле, ZFC – режим охлаждения в нулевом поле)

Fig. 2. Temperature dependences of the magnetizations for the $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system (FC – field-cooled magnetization, ZFC – zero-field-cooled magnetization)

ния Ni более 0,16 не удалось. По-видимому, это связано с формированием второй фазы $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. Значения кислородного индекса приведены в таблице.

На рис. 1 показаны полевые зависимости намагниченности исследуемых образцов при температуре 5 К. Как видно из графиков, увеличение доли ионов-заместителей Ni влечет за собой уменьшение значений намагниченности. Максимальное значение коэрцитивной силы наблюдается в образце $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{2,80}$ и составляет $\sim 0,1$ Тл. На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности исследованных образцов. По мере замещения ионов Co ионами Ni температура магнитного упорядочения уменьшается (рис. 2, таблица). Переход несколько размыт по полю; полевые зависимости намагниченности имеют ферромагнитный характер, однако насыщения в полях до 14 Тл не наблюдается, что может свидетельствовать о магнитной неоднородности образцов. Расчетный

Согласно правилам Гуденафа [9], сильными антиферромагнитными обменными взаимодействиями в системе $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ являются взаимодействия типа $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ (HS), $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ (HS). Ионы Co^{3+} (LS) не взаимодействуют с другими ионами В-подрешетки ввиду их электронной конфигурации. Взаимодействия ионов $\text{Co}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ (HS) являются слабыми ферромагнитными, $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}$ – умеренно сильными ферромагнитными, а взаимодействия ионов Co^{3+} (IS) между собой являются ферромагнитными.

Кроме того, необходимо отметить, что согласно данным рентгеноструктурного анализа замещение ионов Co ионами Ni в В-подрешетке не оказывает ожидаемого влияния на параметры кристаллической решетки исследуемых образцов. Как известно, ион Co^{3+} в различных спиновых состояниях имеет разный ионный радиус. Так, для $\text{Co}^{3+}(\text{LS})$ ионный радиус равен $0,545 \text{ \AA}$, $0,560 \text{ \AA}$ для $\text{Co}^{3+}(\text{IS})$ и $0,610 \text{ \AA}$ для $\text{Co}^{3+}(\text{HS})$, а для $\text{Co}^{4+}(\text{HS})$ – $0,530 \text{ \AA}$.

Предполагается, что при низких концентрациях Ni ионы Co^{3+} изначально находятся преимущественно в смешанном IS/HS-состоянии. Как известно, взаимодействия между ионами Co^{3+} (IS) являются сильными ферромагнитными, что предположительно и обуславливает основной вклад в ферромагнитную составляющую намагниченности. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Ni первостепенную роль начинает играть эффект роста доли антиферромагнитных взаимодействий $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$, что влечет за собой наблюдаемое уменьшение значений намагниченности (рис. 1). Обменные взаимодействия ионов Ni^{2+} с ионами Co^{4+} хоть и являются умеренно сильными ферромагнитными согласно [9], однако вносят меньший вклад в ферромагнитную составляющую по сравнению с ферромагнитными взаимодействиями между ионами Co^{3+} (IS).

Кроме того, Гуденафом при анализе системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ было выдвинуто предположение, что трехвалентный кобальт в HS-состоянии в присутствии иона Co^{IV} превращается в диамагнитный ион Co^{3+} в LS состоянии [9], что, по-видимому, реализуется в рассматриваемой системе. Ион Co^{IV} может приводить к стабилизации в ближайшем к себе окружении ионов Co^{3+} (HS). При этом в двух следующих координационных сферах появляются ионы Co^{3+} (LS), т. е. конфигурации ионов Co^{IV} в окружении ближайших ионов Co^{3+} (HS) оказываются изолированными в магнитном отношении оболочкой диамагнитных ионов Co^{3+} (LS). Таким образом, основной причиной уменьшения ферромагнитной составляющей является уменьшение доли ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Co^{3+} (IS).

В системе $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ионы Co могут находиться как в смешанном спиновом состоянии, так и в различном валентном состоянии; наличие ионов-заместителей Ni, характер обменных взаимодействий и кислородная нестехиометрия образцов полностью определяют поведение магнитных и кристаллоструктурных свойств.

Закключение. В результате комплексного исследования кристаллической структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств кобальтитов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x = 0,1-0,16$) со структурой типа перовскита показано, что предел растворимости ионов-заместителей Ni, при котором образцы все еще остаются однофазными, составляет ~16 %. Дальнейшее замещение приводит к образованию второй фазы (вероятно, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ согласно [9]). Кристаллическая структура образцов исследуемой системы описана в рамках кубической структуры с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Изменение содержания ионов Ni не ведет к ожидаемому изменению параметров кристаллической решетки, что может быть объяснено наличием спинового кроссовера ионов Co. Согласно данным иодометрического исследования концентрация Co^{4+} не превышает 35 %. Полевые зависимости намагниченности имеют ферромагнитный характер, однако насыщения в полях до 14 Тл не наблюдается. Расчетный магнитный момент составляет около $1,5 \mu_B$ на ион Co. При замещении ионов Co ионами Ni значения намагниченности уменьшаются, что обусловлено уменьшением доли ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Co^{3+} (IS). С ростом концентрации ионов Ni значение температуры Кюри уменьшается, а переход несколько размыт по полю. Все образцы имеют металлический характер проводимости, что говорит о стабильности основной ферромагнитной проводящей фазы.

В данной системе реализуется сложная конкуренция обменных взаимодействий различного знака между ионами в B-подрешетке. По мере увеличения концентрации ионов Ni часть ферромагнитных взаимодействий Co^{3+} (IS) замещается антиферромагнитными взаимодействиями между ионами Ni, а взаимодействия $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{\text{IV}}$ хоть и являются умеренно сильными ферро-

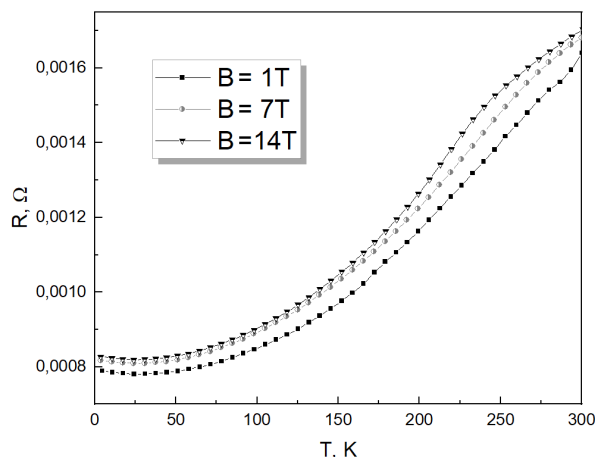


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления для твердого раствора $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-d}$

Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistivity for composition $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-d}$

магнитными, однако вносят меньший вклад в намагниченность по сравнению с взаимодействиями между ионами Co^{3+} (IS). Трехвалентный кобальт в высшем спиновом состоянии в присутствии Co^{IV} превращается в диамагнитный Co^{3+} ($\text{LS } t_{2g}^6 e_g^0$) [9]. Ион Co^{IV} может приводить к стабилизации ближайшего к себе Co^{3+} (HS). При этом в двух следующих координационных сферах появляются ионы Co^{3+} (LS), т. е. ферромагнитные образования $\text{Co}^{\text{IV}}\text{--Co}^{3+}$ (HS) оказываются изолированы диамагнитной оболочкой ионов Co^{3+} (LS). Данные предположения хорошо согласуются с наблюдаемыми магнитными свойствами и отсутствием существенной зависимости параметров кристаллической решетки от изменения концентрации ионов Ni. Таким образом, установлено, что состав $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-d}$ характеризуется наибольшими значениями температуры Кюри и намагниченности. Поведение системы $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ полностью обуславливается характером обменных взаимодействий между ионами в В-подрешетке и степенью кислородной нестехиометрии.

Благодарности. Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф19М-016).

Acknowledgements. The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. Ф19М-016).

Список использованных источников

1. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтатах / Н. Б. Иванова [и др.] // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179, № 8. – С. 837–860.
2. Raveau, B. Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics / B. Raveau, M. Seikh. – Weinheim, 2012. – P. 148–175.
3. Raccach, P. First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in LaCoO_3 / P. Raccach, J. Goodenough // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155, N 3. – P. 932–943. <https://doi.org/10.1103/physrev.155.932>
4. Wu, J. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / J. Wu, C. Leighton // Phys. Rev. – 2003. – Vol. 67, N 17. – P. 174408-1–174408-16. <https://doi.org/10.1103/physrevb.67.174408>
5. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties / Y. Long [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, N 24. – P. 245601-1–245601-6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245601>
6. Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations / A. Muñoz [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78, N 5. – P. 054404-1–054404-8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054404>
7. Magnetic and structural phase transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta < 0.3$) cobaltites / D. V. Karpinsky [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25, N 31. – Art. 316004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/31/316004>
8. Roisnel, T. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis / T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>
9. Goodenough, J. B. Magnetism and the chemical bond / J. B. Goodenough. – Interscience publishers, 1963. – 393 p.

References

1. Ivanova N. B., Ovchinnikov S. G., Korshunov M. M., Eremin I. M., Kazak N. V. Specific features of spin, charge, and orbital ordering in cobaltites. *Physics-Uspeski*, 2009, vol. 52, no. 8, pp. 789–810. <https://doi.org/10.3367/ufne.0179.200908b.0837>
2. Raveau B., Seikh M. M. *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*. Weinheim, 2012, pp. 148–175.
3. Raccach P. M., Goodenough J. B. First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 1967, vol. 155, no. 3, pp. 932–943. <https://doi.org/10.1103/physrev.155.932>
4. Wu J., Leighton C. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Physical Review B*, 2003, vol. 67, no. 17, pp. 174408-1–174408-16. <https://doi.org/10.1103/physrevb.67.174408>
5. Long Y., Kaneko Y., Ishiwata Sh., Taguchi Y., Tokura Y. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, no. 24, pp. 245601-1–245601-6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245601>
6. Muñoz A., De la Calle C., Alonso J. A., Botta P. M., Pardo V., Baldomir D., Rivas J. Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations. *Physical Review B*, 2008, vol. 78, no. 5, pp. 054404-1–054404-8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054404>
7. Karpinsky D. V., Troyanchuk I. O., Lobanovsky L. S., Chobot A. N., Ritter C., Efimov V., Sikolenko V., Kholkin A. L. Magnetic and structural phase transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta < 0.3$) cobaltites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, vol. 25, no. 31, art. 316004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/31/316004>
8. Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Materials Science Forum*, 2001, vol. 378–381, pp. 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>
9. Goodenough J. B. *Magnetism and the chemical bond*. Interscience publishers, 1963. 393 p.

Информация об авторах

Лановский Роман Андреевич – мл. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rommelfiz1@gmail.com.

Никитин Александр Витальевич – мл. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shyrik_n@physics.by.

Бушинский Максим Владиславович – канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bushinsky@physics.by.

Терешко Нина Викторовна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tereshko@physics.by.

Мантыцкая Ольга Станиславовна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mantytskaja@physics.by.

Чобот Александра Николаевна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

Information about the authors

Lanovsky Roman A. – Junior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rommelfiz1@gmail.com.

Nikitsin Aliaksandr V. – Junior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shyrik_n@physics.by.

Bushinsky Maxim V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bushinsky@physics.by.

Tereshko Nina V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereshko@physics.by.

Mantytskaya Olga S. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mantytskaja@physics.by.

Chobot Aleksandra N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.chobot@tut.by.