

# СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$

*В. А. Дудников<sup>a</sup>, С. Н. Верещагин<sup>b</sup>, Л. А. Соловьёв<sup>b</sup>, С. Ю. Гаврилкин<sup>c</sup>,  
А. Ю. Цветков<sup>c</sup>, М. В. Ситников<sup>a</sup>, Ю. С. Орлов<sup>a,d\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>b</sup> *Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>c</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>d</sup> *Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 19 ноября 2021 г.,  
после переработки 6 декабря 2021 г.  
Принята к публикации 6 декабря 2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены поликристаллические сложные оксиды кобальта  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с различным содержанием кислорода ( $\delta = 0.26, 0.44, 0.46$ ). Увеличение дефицита по кислороду приводит к возникновению в структуре перовскита фазы браунмиллерита, что значительным образом влияет на их свойства. При  $\delta = 0.46$  содержание фазы браунмиллерита достигает 38%. Проведен сравнительный анализ магнитных и транспортных свойств синтезированных образцов. Асимптотическая температура Кюри меняет знак с положительного значения для  $\delta = 0.26$  на отрицательную для  $\delta = 0.46$ . Магнитосопротивление для образца с  $\delta = 0.46$  отрицательно и при  $T = 10$  К составляет более 40%. Температурные зависимости удельного электросопротивления соответствуют полупроводниковому типу, и в области низких температур абсолютные значения для образцов различаются почти в 10 раз.

DOI: 10.31857/S004445102203004X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с работ [1, 2], сложные оксиды кобальта с общей формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln — лантаноиды, М — щелочноземельные металлы) являются объектом активных исследований в течение последних десятилетий. Являясь системами с сильными электронными корреляциями, они представляют значительный интерес с точки зрения фундаментальной науки. Изменение концентрации щелочноземельного элемента и кислородных вакансий приводит к различным зарядовым, спиновым состояниям и различному локальному окружению ионов кобальта. Отличие этих соединений от других слож-

ных оксидов переходных металлов заключается в близости энергии двух конкурирующих взаимодействий: энергии кристаллического поля и энергии связи Хунда, что приводит к флуктуациям мультиплетности (данный термин был впервые использован в работе [3]) и необычным магнитным свойствам [4–6].

С другой стороны, потенциальное использование в качестве катодных материалов в твердооксидных топливных ячейках (SOFC) [7–9] мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью для улавливания  $\text{CO}_2$  при производстве энергии из ископаемого топлива [10, 11], катализаторов с высоким содержанием кислородных вакансий в реакции выделения кислорода [12, 13], термоэлектрических преобразователей [14] является стимулом для поиска новых и улучшения свойств известных материалов на основе сложных оксидов кобальта.

\* E-mail: jso.krasn@mail.ru

Соотношение ионных радиусов катионов в однофазных соединениях  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  влияет на распределение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  в кристаллической решетке. При этом в зависимости от редкоземельного элемента меняются свойства, структура и возможность регулирования и упорядочения кислородных вакансий [15, 16]. В работах [17, 18] показано, что для элементов  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$  при всех температурах стабильна структура с полностью разупорядоченным распределением катионов  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  по кристаллографическим А-позициям. Если радиус редкоземельного элемента меньше, чем у  $\text{Nd}^{3+}$ , при низких температурах стабильной является структура с упорядоченным расположением катионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  и анионных вакансий. В этом случае разупорядоченные перовскиты существуют при высокой температуре и могут быть получены в виде метастабильных фаз закаливанием высокотемпературных состояний [19, 20]. Для метастабильных образцов характерна высокая мобильность кислорода [21, 22], что влияет на их магнитные, транспортные и термодинамические свойства [23, 24] и каталитическую активность [19, 25]. Эти свойства стабильных соединений и их структура достаточно хорошо изучены [26, 27], в том числе и упорядоченного по А-позициям  $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [28, 29], в то время как исследование свойств метастабильных соединений обычно сводится к образцам с одним фиксированным индексом кислородной нестехиометрии [30]. Между тем, содержание кислорода в этих соединениях может меняться в достаточно широком диапазоне.

Целью настоящей работы является более обширное и комплексное исследование метастабильных твердых растворов редкоземельных оксидов кобальта. Объектом исследования являются метастабильные твердые растворы  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с различным содержанием кислорода. Основная задача заключается в установлении взаимосвязи между кислородной нестехиометрией, структурой, магнитными и транспортными свойствами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разупорядоченные поликристаллические образцы  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  были синтезированы по стандартной керамической технологии из стехиометрической смеси высокочистых оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ . После тщательного смешивания и измельчения смесь отжигалась при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч на воздухе, после чего перетиралась, прессовалась в таблетки, кото-

рые спекались при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 8 ч и закалялись до комнатной температуры со скоростью  $\beta$  более  $30^\circ\text{C}/\text{с}$ . Полученные таким образом образцы были разделены на три части. Одна часть оставалась без изменения (SDC-q), другая подвергалась прогреву в трубчатой кварцевой печи в потоке гелия марки А (парциальное давление кислорода около 10 Па) при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 12 ч (восстановленный, SDC-q-He), оставшаяся часть образцов прогрета в кислороде высокой чистоты (содержание  $\text{O}_2$  99.95 %) при  $P_{\text{O}_2} \approx 10^5$  Па и температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 14 ч (окисленный, SDC-q-O) или на воздухе  $P_{\text{O}_2} \approx 0.2 \cdot 10^5$  Па (окисленный, SDC-q-air); образцы охлаждались до комнатной температуры в потоке соответствующего газа со скоростью  $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Для исследования транспортных свойств из полученных образцов вырезались бруски  $5 \times 13 \times 1$  мм<sup>3</sup>.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводились с помощью порошкового дифрактометра PANalyticalX'PertPRO (Нидерланды,  $\text{CoK}_\alpha$ ), съемка проводилась в интервале углов  $2\theta = 10-140^\circ$ . Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда [31] и минимизации производной разности (DDM) [32].

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и определение нестехиометрии проводились на анализаторе TG-DSCNETZSCHSTA 449C, оснащенный масс-спектрометром AeolosQMS 403C, в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2$ -Ar. Содержание кислорода в образцах рассчитывалось по величине потери массы ( $\Delta m$ , %) по методике, представленной в [33]. Измерения проводились в потоке смеси 5 %  $\text{H}_2$ -Ar при нагревании до температуры 1173 К со скоростью 10 градусов в минуту. Погрешность определения  $\delta$  составляет  $\pm 0.01$ . Расчет нестехиометрии перовскита в полифазной системе проводился из расчета состава браунмиллерита  $(\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_2\text{Co}_2\text{O}_5$ .

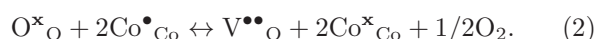
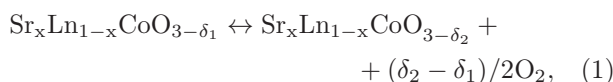
Измерения магнитных свойств и электросопротивления проводились в температурном диапазоне от 2 до 400 К на универсальной установке Physical Properties Measurement System (PPMS-9) Quantum Design (США), оснащенной специальными модулями для данных типов измерений, в центре коллективного пользования Физического института им. П. Н. Лебедева.

**Таблица 1.** Условия обработки, потеря массы при восстановлении  $\Delta m$  и показатель нестехиометрии  $\delta$  перовскита  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  для образцов SDC, приготовленных различными способами.  $n(\text{Co}^{n+})$  — зарядовое состояние ионов Co в перовските  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с учетом фазового состава

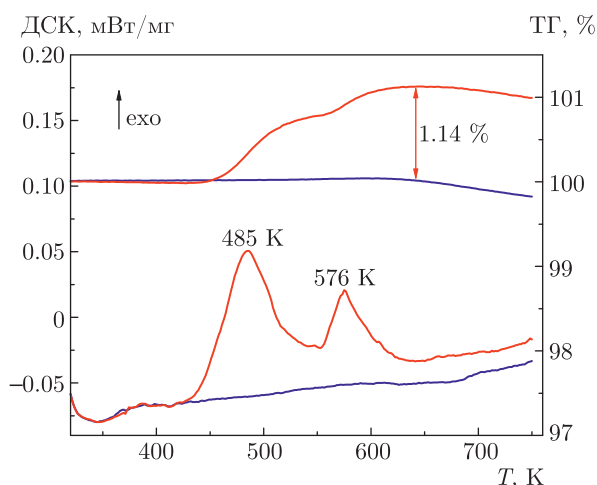
Образец	Среда обработки	Условия обработки	Давление кислорода, Па	$\Delta m, \%$	$\delta$	$3 - \delta$	$n(\text{Co}^{n+})$
SDC-q	Воздух	Закалка от $T = 1473 \text{ K}$	$0.2 \cdot 10^5$	-11.676	0.43	2.57	2.94
SDC-q-air [22]	Воздух	Закалка, выдержка при $T = 773 \text{ K}$	$0.2 \cdot 10^5$	-12.641	0.28	2.72	3.24
SDC-q-He	Гелий	Закалка, выдержка при $T = 923 \text{ K}$	10	-11.537	0.45	2.55	2.90
SDC-q-O	Кислород	Закалка, выдержка при $T = 923 \text{ K}$	$1.0 \cdot 10^5$	-12.720	0.26	2.74	3.26

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что Sr-содержащие кобальтиты редкоземельных металлов  $\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  со структурой перовскита при нагреве/охлаждении обратимо теряют/поглощают кислород в соответствии с уравнениями (1), (2) [20, 22, 34]:



К аналогичному результату приводит изменение парциального давления кислорода при постоянной температуре. Поэтому стехиометрия кобальтита (т.е. величина  $\delta$ ) сильно зависит от его предыстории — времени пребывания образца в атмосфере с заданным парциальным давлением кислорода при определенной температуре. Ранее нами было показано, что медленное охлаждение  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  от температуры 1473 K на воздухе формирует образец, равновесный (стационарный) относительно давления  $P_{\text{O}_2} \approx 0.2 \cdot 10^5 \text{ Па}$  со стехиометрией  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.72}$  (SDC-q-air) [22]. В случае дополнительных обработок (в кислороде, инертном газе, закалка) содержание кислорода в полученных образцах будет отличаться от стационарного образца (табл. 1), и, соответственно, их стабильность при нагревании также будет различной. По данным терми-



**Рис. 1.** ТГ- и ДСК-кривые окисления образцов SDC-q-O (синие кривые) и SDC-q (красные). Смесь 20%  $\text{O}_2$ -Ar,  $\beta = 10^\circ/\text{мин}$

ческого анализа SDC-q-air ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.72}$ ) стабилен до температур около 650 K при нагревании в потоке смеси с  $P_{\text{O}_2} = 0.2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; при более высоких температурах наблюдался процесс выделения кислорода, сопровождающийся потерей массы (рис. 1, синяя кривая); аналогично вел себя образец SDC-q-O  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.73}$ .

Поведение образцов SDC-q и SDC-q-He отличалось от поведения образцов, подвергнутых обра-

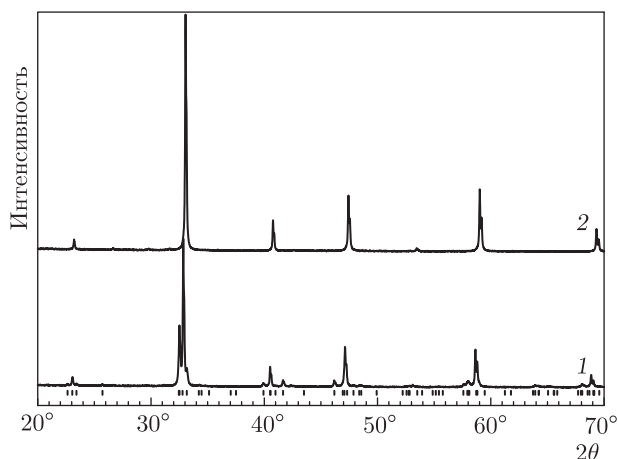


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифракция образцов SDC-q-He (1) и SDC-q-O (2). Положение пиков фазы  $(\text{Sr,Dy})_2\text{Co}_2\text{O}_5$  отмечены тиками

ботке в окислительных условиях. При нагревании в смеси 20%  $\text{O}_2$ -Ar ( $P_{\text{O}_2} \approx 0.2 \cdot 10^5$  Па) уже с температуры 425 К наблюдалось заметное поглощение  $\text{O}_2$ , которое протекало в две четко выраженные стадии при температурах 425–550 К и 550–650 К (рис. 1, красная кривая). Сложный характер окисления SDC-q и SDC-q-He указывает на существенную неоднородность стабильности катионов кобальта в структуре, что, в свою очередь, может быть связано с фазовой неоднородностью образцов.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что образцы SDC-q-air и SDC-q-O представляют собой нестехиометрический кубический перовскит (P) с разупорядоченным распределением кислородных вакансий, в то время как в закаленном SDC-q и обработанном в гелии SDC-q-He наряду с кубическим перовскитом присутствует фаза браунмиллерита  $(\text{Sr,Dy})_2\text{Co}_2\text{O}_5$  (B) с упорядоченным расположением вакансий в кислородной подрешетке (рис. 3), причем в SDC-q-He ее содержание существенно выше; обнаружены также следовые количества  $\text{CoO}$ . Количественный фазовый состав образцов и кристаллографические параметры фаз (P) и (B) представлены в табл. 2.

Стабилизация содержания кислорода в образцах SDC-q-He и SDC-q (дополнительный отжиг на воздухе при  $T \leq 1123$  К (850 °C)) приводил к исчезновению фазы браунмиллерита и образованию кубического перовскита  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ , стехиометрия которого зависела от температуры, но структура оставалась неизменной после циклов нагрев-охлаждение. Таким образом, все образцы SDC относительно стабильны на воздухе до температур 400–425 К.

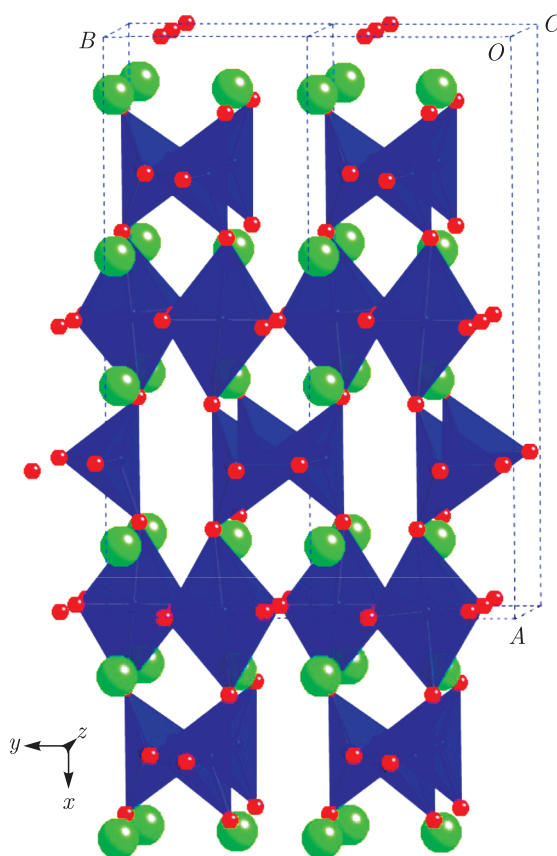


Рис. 3. Схематическое изображение структуры фазы браунмиллерита с упорядоченным расположением кислородных вакансий. Октаэдры и пирамиды соответствуют катионам Co, красные сферы соответствуют положению анионов  $\text{O}^{2-}$ , зеленые — позициям катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$

SDC-q-air и SDC-q-O, подвергавшиеся обработке в окислительной среде, содержат практически чистый кубический перовскит, а SDC-q-He и SDC-q являются полифазными метастабильными смесями перовскита (P) и браунмиллерита (B).

Ранее было показано, что система  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , не содержащая катионов редкоземельных элементов, при  $T > 1193$  К (920 °C) существует в виде кубического нестехиометрического перовскита. Закалка от  $T = 1473$  К в восстановительной атмосфере сохраняла кубическую структуру со стехиометрией  $\text{SrCoO}_{2.29}$  [35]. Закалка от  $T = 1473$  К (1200 °C) на воздухе в жидкий азот приводила к формированию метастабильного орторомбического браунмиллерита  $o\text{-Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  [36], который при нагреве на воздухе выше температур 926 К (653 °C) переходил в стабильную гексагональную перовскитоподобную фазу. В нашем случае добавка катиона  $\text{Dy}^{3+}$  приводила к стабилизации кубического разупорядоченного перовскита.

Таблица 2. Кристаллографические параметры и содержание фаз в образцах SDC

Образец	Перовскит $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$		Браунмиллерит $(\text{Sr},\text{Dy})_2\text{Co}_2\text{O}_5$			CoO	
	вес. %	$a$ , Å	вес. %	$a, b, c$ , Å		вес. %	
SDC-q-He	61	3.8539(1)	38	15.7156(6)	5.5146(6)	5.4017(4)	1.0
SDC-q-O	~ 100	3.8311(1)					
SDC-q-air [22]	100	3.82955(6)					
SDC-q	83	3.8558(1)	15.5	15.716(5)	5.511(3)	5.402(1)	1.5

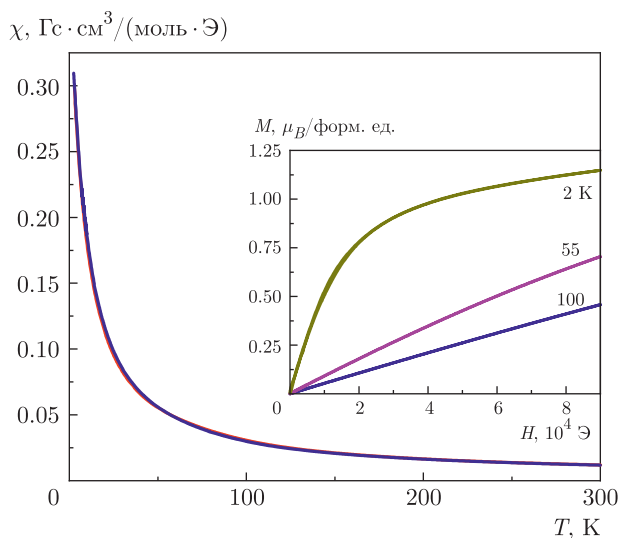


Рис. 4. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.58}$  (SDC-q) в режимах ZFC (красная кривая) и FC (синяя) в поле  $5 \cdot 10^3$  Э. На вставке показаны изотермы намагниченности при различных температурах

порядоченного перовскита  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  при закалке на воздухе и к снижению стабильности фазы  $o\text{-(Dy}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_2\text{Co}_2\text{O}_5$  (B), который начинал превращаться уже выше температуры 450 K, причем вместо гексагональной модификации при окислении формировался кубический разупорядоченный перовскит  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.58}$  (SDC-q), закаленного от температуры синтеза. Зависимости  $\chi(T)$ , полученные в режимах ZFC (охлаждение в нулевом магнитном поле) и FC (охлаждение в магнитном поле) в поле  $5 \cdot 10^3$  Э, совпадают во всем исследуемом температурном диапазоне. С ростом температуры магнитная восприимчивость монотонно убывает, аномалии

в поведении отсутствуют. Отсутствие петель гистерезиса на изотермах намагниченности (рис. 4, вставка) свидетельствует об отсутствии ферромагнитного упорядочения.

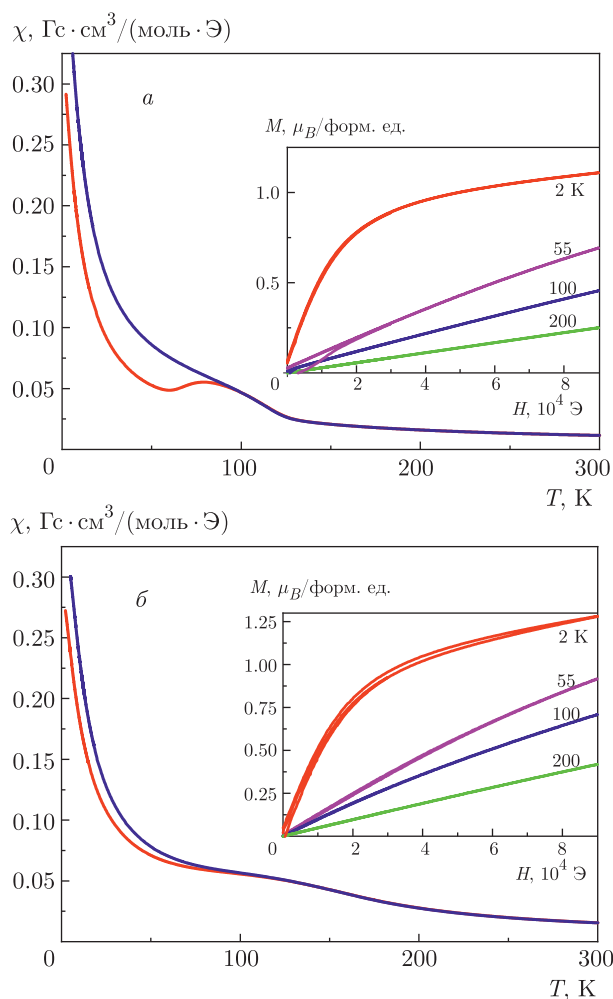
На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.56}$  (SDC-q-He) и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.74}$  (SDC-q-O) в поле  $5 \cdot 10^3$  Э. Несмотря на слабое различие в показателе кислородной нестехиометрии ( $\delta = 0.42$  для SDC-q и  $\delta = 0.44$  для SDC-q-He), магнитные свойства восстановленного образца SDC-q-He существенным образом отличаются от свойств образца SDC-q, который не подвергался дополнительной обработке.

На вставках к рис. 4 и рис. 5 показаны зависимости  $M(H)$  при различных температурах в полях до  $9 \cdot 10^4$  Э. При  $T = 2$  K для всех образцов насыщения не наблюдается.

На рис. 6a зависимости  $\chi(T)$  представлены в температурном диапазоне от 25 до 200 K и измерены в поле  $5 \cdot 10^3$  Э. Для SDC-q-He в режиме ZFC характерна ярко выраженная аномалия в виде горба с максимумом при температуре 75 K (рис. 6a). Вблизи этой температуры на полевых зависимостях магнитного момента наблюдается петля гистерезиса (рис. 5a, вставка). Для удобства показана только часть петли гистерезиса в первой четверти плоскости  $M-H$ .

Для образца SDC-q-O ярко выраженный горб отсутствует, однако формируется плечо и наблюдается расхождение в режимах ZFC и FC.

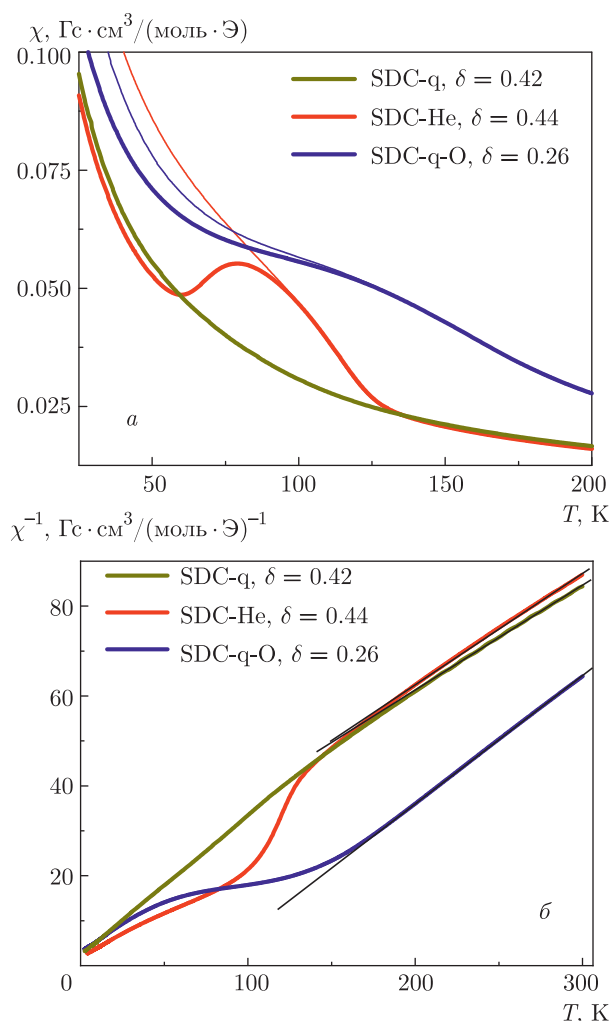
С уменьшением поля максимумы на зависимостях  $M(T)$  смещаются в область более высоких температур (рис. 7). Внимательный анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости показал, что для SDC-q-He температура перехода в парамагнитное состояние ( $T_C = 195$  K) не совпадает с температурой расхождения  $T_{div}$  зависимостей  $M(T)$  в режимах FC и ZFC, в то время как для



**Рис. 5.** Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.56}$  (SDC-q-He) (а) и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.74}$  (SDC-q-O) (б) в режимах ZFC (красные кривые) и FC (синие) в поле  $5 \cdot 10^3$  Э. На вставках показаны изотермы намагниченности при различных температурах

SDC-q-O совпадает,  $T_C = T_{div} = 165$  К. В качестве температуры фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик взята температура отклонения температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости от прямой линии (рис. 6б), соответствующей закону Кюри-Вейсса  $\chi = C / (T - T_C)$ , где  $C = \mu_{eff}^2 N_A / 3k_B$  ( $N_A$  — число Авогадро,  $k_B$  — постоянная Больцмана) и  $T_C$  — соответственно постоянная Кюри и температура Кюри.

Хорошая аппроксимация прямой линией температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости (рис. 6б) позволяет определить асимптотические температуры Кюри, постоянные Кюри и оценить эффективные магнитные моменты образцов на формульную единицу. Температуры



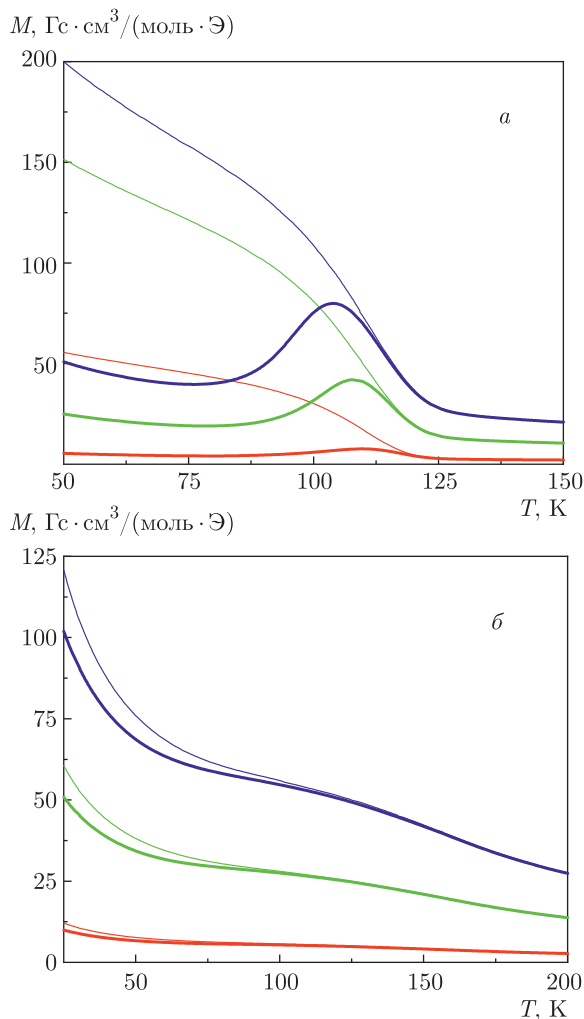
**Рис. 6.** Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  в режимах ZFC (толстые линии) и FC (тонкие линии) в поле  $5 \cdot 10^3$  Э в диапазоне от 25 до 200 К (а) и обратной магнитной восприимчивости в диапазоне от 2 до 300 К (б). Прямыми черными линиями на рис. б показаны аппроксимации по закону Кюри-Вейсса

$T_C$ ,  $T_{div}$ , асимптотические температуры Кюри  $T_{as}$ , константы Кюри и эффективные магнитные моменты для образцов SDC-q-He и SDC-q-O представлены в табл. 3.

Для определения природы магнитного состояния образца SDC-q-He (спиновое стекло или ферромагнетик) дополнительно были проведены измерения динамической восприимчивости при разных частотах  $\omega$ , аналогично проведенным в работах [37,38]. На рис. 8а и 9а,б показаны температурные зависимости действительной части динамической восприимчивости  $\chi'(T)$  на частотах 13, 113 и 1013 Гц, которые

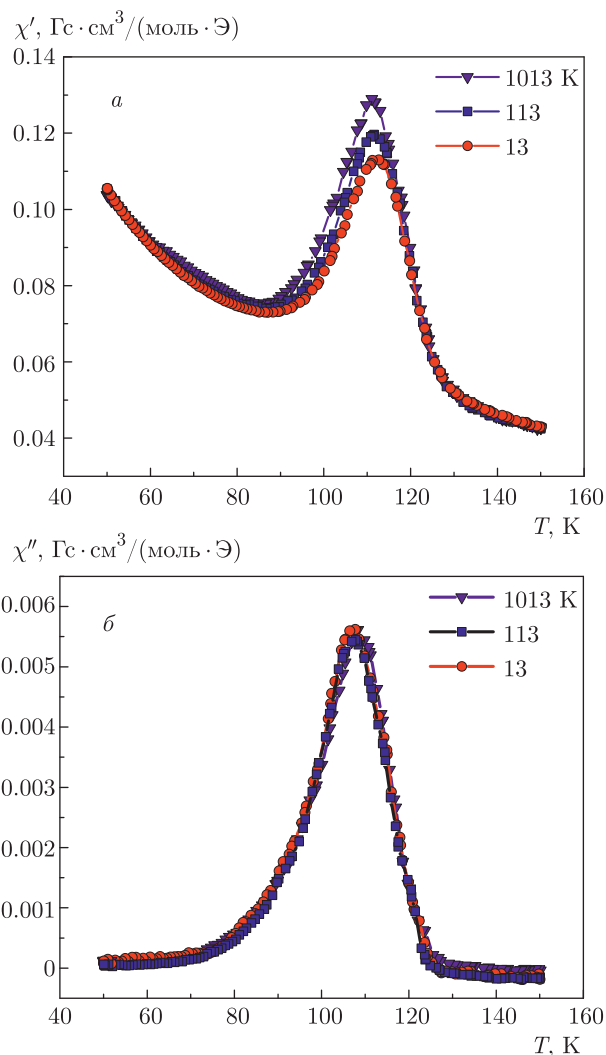
**Таблица 3.** Температуры  $T_C$ ,  $T_{div}$ ,  $T_{as}$ , константы Кюри и эффективные магнитные моменты для образцов SDC-q-He и SDC-q-O

	$\delta$	$C$ , см <sup>3</sup> ·К/моль	$\mu_{eff}$ , $\mu_B$	$T_C$ , К	$T_{max}$ , К ( $H = 100$ Э)	$T_{div}$ , К	$T_{as}$ , К
SDC-q-He	0.44	4.0	5.66	195	110	125	-45
SDC-q-O	0.26	3.6	5.37	165	-	165	70



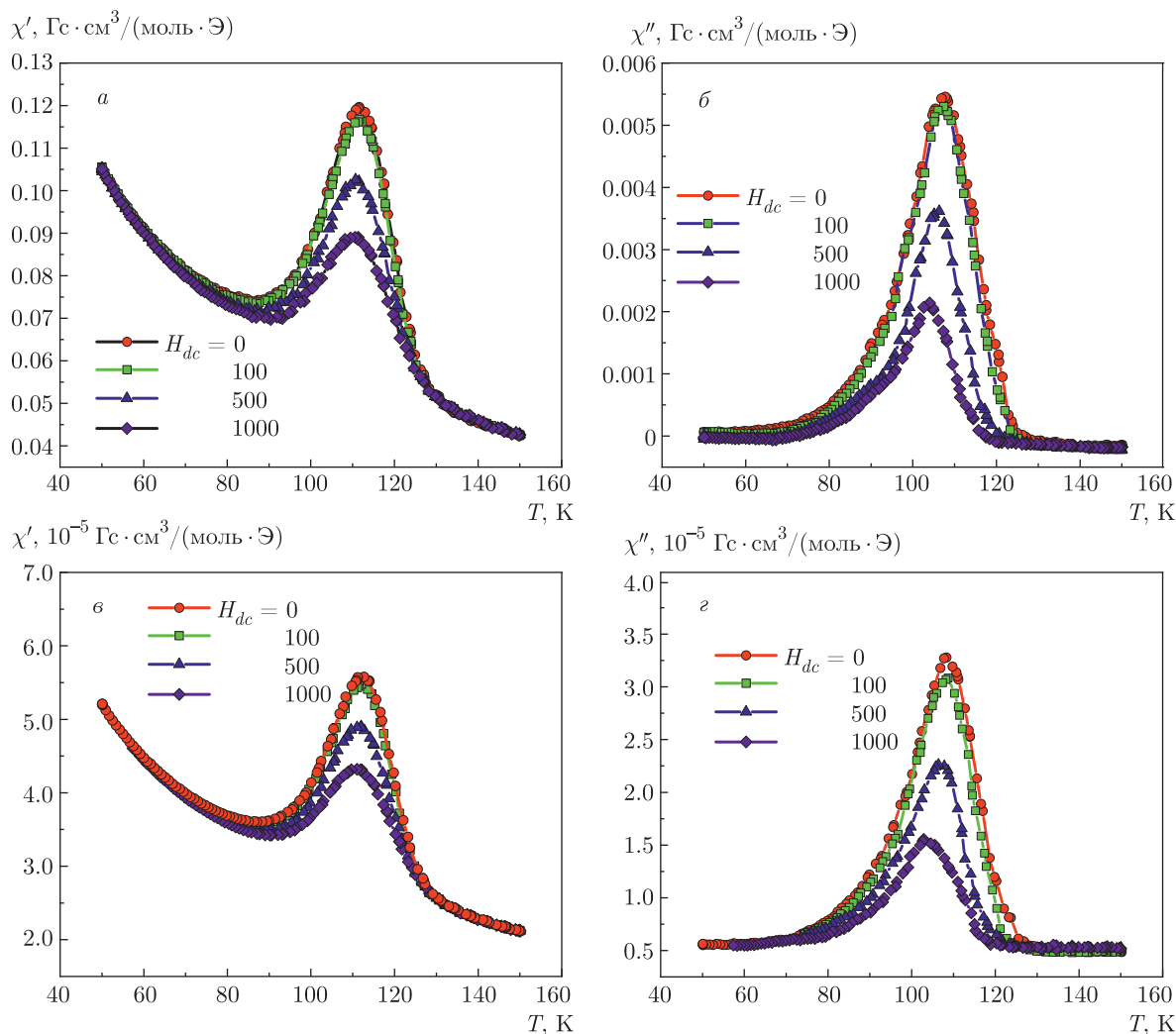
**Рис. 7.** Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.56}$  (SDC-q-He) (а) и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.74}$  (SDC-q-O) (б) в режимах ZFC (толстые линии) и FC (тонкие линии) в полях сверху вниз: 100, 500 и 1000 Э

при понижении температуры демонстрируют выраженный максимум, за которым следует падение и последующее монотонное возрастание при  $T \rightarrow 0$ , связанное со значительным вкладом в магнетизм от парамагнитных ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\mu_{eff}(\text{Dy}^{3+}) = 10.6\mu_B$ ).



**Рис. 8.** Температурные зависимости действительной  $\chi'(T)$  (а) и мнимой  $\chi''(T)$  (б) частей динамической магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.56}$  (SDC-q-He) в переменном поле  $H_{ac} = 2$  Э при различных частотах в отсутствие фиксированного поля,  $H_{dc} = 0$

Отсутствие зависимости положения максимумов  $\chi'(T)$  от частоты (рис. 8, 9) и несовпадение температур максимумов на зависимостях  $\chi(T)$  и  $\chi'(T)$  свидетельствует в пользу того, что магнитные свой-



**Рис. 9.** Температурные зависимости действительной  $\chi'(T)$  (а,в) и мнимой  $\chi''(T)$  (б,г) частей динамической магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.56}$  (SDC-q-He) в переменном поле  $H_{ac} = 2$  Э при частотах 113 и 1013 Гц и различных значениях фиксированного поля  $H_{dc}$

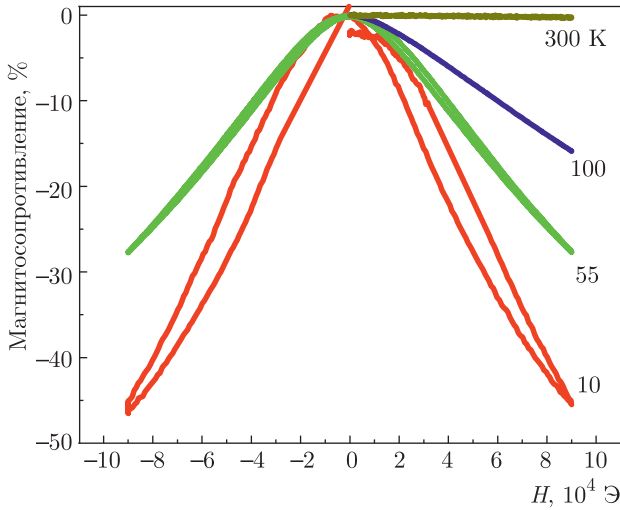
ства SDC-q-He обусловлены формированием ферромагнитного состояния и доменной структуры внутри рассматриваемого образца. Стоит отметить, что в отличие от соединения  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  [37], сдвиг максимумов на зависимостях  $\chi'(T)$  не наблюдается (рис. 9а,в).

Косвенным признаком ферромагнитного упорядочения также является симметричность пиков на температурных зависимостях мнимой части динамической восприимчивости  $\chi''(T)$  (рис. 8б). Температуры максимумов кривых  $\chi''(T)$  (рис. 9б,г) для восстановленного SDC-q-He совпадают не с температурами расхождения кривых, полученных в режимах ZFC и FC, а с максимумами на зависимостях  $M(T)$  (рис. 7а).

Измерение динамической магнитной восприимчивости для окисленного SDC-q-O при тех же условиях эксперимента, что и для SDC-q-He ( $H_{ac} = 2$  Э,  $\omega/2\pi = 13, 113, 1013$  Гц,  $H_{dc} = 0, 100, 500, 1000$  Э) не позволило определить характер магнитного упорядочения в области аномального поведения  $M(T)$  (рис. 7б) из-за малости полученного сигнала и большого уровня шумов.

Полевые зависимости магнитосопротивления образца, отожженного в кислороде  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.74}$  (SDC-q-O), представлены на рис. 10. В области гелиевых температур магнитосопротивление демонстрирует полевой гистерезис, который исчезает вблизи температуры 55 К, с повышением температуры магнитосопротивление уменьшается. Аналогичные за-





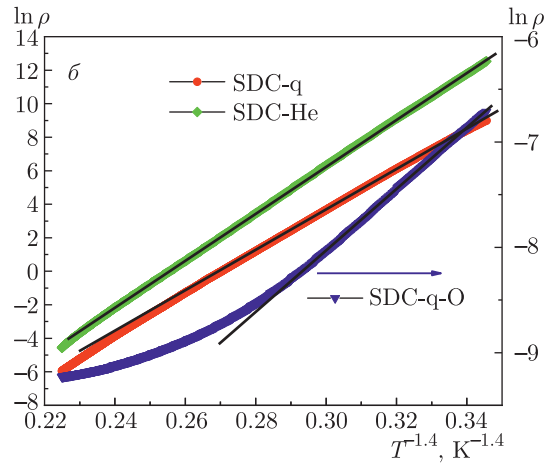
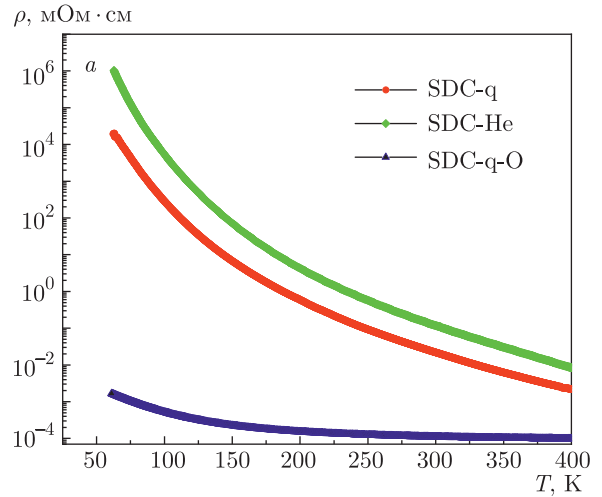
**Рис. 10.** Полевые зависимости магнитосопротивления окисленного образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.74}$  (SDC-q-O) при различных температурах

висимости магнитосопротивления наблюдались для соединения  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.8}$  [39]. Магнитосопротивление восстановленного образца SDC-q-He и закаленного SDC-q мало и фиксируется на уровне измерительных шумов, не превышая в максимуме 4%. Так же как и в [39], особенности в поведении магнитосопротивления в области максимумов на температурных зависимостях намагниченности для восстановленного SDC-q-He и выступов для окисленного SDC-q-O отсутствуют.

Измерения электрического сопротивления проводились в области температур от 50 до 400 К (рис. 11а). Для всех образцов наблюдается качественное соответствие температурных зависимостей удельного электросопротивления полупроводниковому типу ( $d\rho/dT < 0$ ). Значение удельного электросопротивления вблизи  $T = 50$  К для окисленного образца SDC-q-O почти на 10 порядков ниже сопротивления восстановленного SDC-q-He. Анализ зависимостей  $\rho(T)$  (рис. 11б) показал, что в области низких температур поведение  $\rho(T)$  подчиняется закону трехмерной прыжковой проводимости Мотта

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(T_0/T)^{1/n},$$

$\rho_{\infty}$  — значение  $\rho$  при  $T \rightarrow \infty$ ,  $T_0 = \gamma_p \alpha^3 / N_F$ ,  $\alpha$  — радиус локализации,  $N_F$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\gamma_p$  — численный коэффициент,  $n = 4$  — показатель степени, соответствующий трехмерной прыжковой проводимости Мотта, для всех исследуемых образцов [40]. Отличительными особенностями образцов являются температуры



**Рис. 11.** Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (а) и обработка зависимостей  $\rho(T)$  в координатах, соответствующих трехмерной прыжковой проводимости Мотта (б)

переходов  $T_a$  в состояния, описываемые стандартным термоактивационным законом

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(E_a/k_B T),$$

$E_a$  — энергия активации прыжковой проводимости,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Для образца SDC-q-O смена проводимости наблюдается уже при  $T_a = 140$  К, в то время как для SDC-q-He прыжковая проводимость сохраняется вплоть до  $T = 360$  К. Данное отличие связано с вкладом в проводимость образцов SDC-q-O ионов кислорода, который обусловлен их высокой подвижностью, характерной для метастабильных разупорядоченных образцов [22].

В заключение обсудим причину, обуславливающую столь разительное отличие магнитных свойств закаленных, восстановленных и окисленных образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Прежде всего, отметим уста-

новленный факт сильной взаимосвязи кристаллической структуры замещенных твердых растворов редкоземельных оксидов кобальта и содержанием в них кислорода. Как видно из рентгеноструктурных данных и магнитных измерений, изменение кислородной нестехиометрии  $\delta$  критическим образом влияет на содержание в образце различных фаз. В нашем случае изменение  $\delta$  на 0.7% приводит к существенному изменению содержания фазы браунмиллерита. Этот факт необходимо учитывать при исследовании различных свойств твердых растворов редкоземельных оксидов кобальта и более щепетильно и аккуратно подходить к вопросу определения их кристаллической структуры, формирующейся в образцах в процессе различных оказываемых на них воздействий (закалки, окисления, восстановления и т. д.)

Из сравнения рис. 7а и 7б можно сделать вывод о том, что и в фазе браунмиллерита при  $T_C = 113$  К, и в фазе кубического перовскита при  $T_C = 170$  К имеет место переход в магнитоупорядоченное (по всей видимости, ферромагнитное) состояние. Поскольку в обоих случаях (рис. 7) мы наблюдаем рост намагниченности, полученной в режиме ZFC, ниже  $T_C$  с уменьшением температуры этот переход происходит в подсистеме ионов кобальта, при этом ионы диспрозия обуславливают парамагнитный вклад в намагниченность во всем исследуемом температурном диапазоне. Магнитный переход в фазе браунмиллерита происходит при более низкой температуре и более ярко выражен.

Из сравнения рис. 4 и 7а можно сделать вывод о том, что в образце SDC-q фаза браунмиллерита содержится в виде отдельных несвязанных между собой кристаллических включений, что обуславливает в целом парамагнитное поведение SDC-q во всем исследуемом температурном диапазоне. В то же время в случае образца SDC-q-He, где содержание браунмиллерита достигает 40%, эта фаза формирует более крупные поликристаллические включения. Наличие таких анизотропных слоистых поликристаллических областей приводит к более заметному отличию ZFC- и FC-измерений намагниченности, чем в случае SDC-q-O и обуславливает смещение максимума ZFC-намагниченности в область низких температур с ростом напряженности магнитного поля. Действительно, связанная с анизотропией коэрцитивная сила увеличивается при понижении температуры, поэтому с ростом напряженности внешнего магнитного поля, стремящегося выстроить магнитные моменты вдоль направления поля, требуется все более низкие температуры для сопротивления

внешнему полю. Температура максимума определяется конкуренцией двух вкладов: энергии магнитных моментов в поле и энергии анизотропии. Критическая температура  $T_C$ , которую можно определить по максимуму производной  $dM/dT$ , не зависит от внешнего поля и определяется микроскопическими взаимодействиями внутри системы.

Для редкоземельных оксидов кобальта, легированных щелочноземельными металлами, очень часто встает вопрос о формировании в них состояния спинового стекла. Характерными признаками наличия спин-стеклового состояния являются расхождение ZFC- и FC-измерений намагниченности ниже характерной температуры  $T_{div}$  (необратимость измерений) и смещение максимума динамической магнитной восприимчивости в сторону высоких температур при увеличении частоты внешнего магнитного поля. В нашем случае для фазы браунмиллерита температура максимума  $\chi'$  не зависит от частоты (рис. 8а) и напряженности внешнего постоянно магнитного поля (рис. 8б,в) и практически совпадает с критической температурой  $T_C$ . Температура максимума  $\chi''$  уменьшается с ростом напряженности внешнего стационарного магнитного поля (рис. 9б,в) вслед за уменьшением температуры максимума ZFC-измерений намагниченности. Различие ZFC- и FC-измерений можно объяснить наличием анизотропии и связанной с ней коэрцитивной силы. Таким образом, наблюдаемый при  $T_C$  магнитный переход в SDC-q-He является, по всей видимости, переходом в ферромагнитное состояние в подсистеме ионов кобальта.

#### 4. ВЫВОДЫ

Проведенный сравнительный анализ свойств полученных методом твердофазного синтеза замещенных оксидов кобальта  $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$  с различным содержанием кислорода ( $\delta = 0.26, 0.44, 0.46$ ), показал, что увеличение дефицита по кислороду приводит к возникновению в структуре перовскита фазы браунмиллерита. При  $\delta = 0.46$  содержание фазы браунмиллерита достигает 38%. При  $\delta = 0.26$  образец имеет структуру разупорядоченного по А-позициям перовскита и разупорядоченными кислородными вакансиями. Асимптотическая температура Кюри меняет знак с положительного значения для  $\delta = 0.26$  на отрицательную для  $\delta = 0.46$ . Магнитосопротивление для образца с  $\delta = 0.46$  отрицательно и при  $T = 10$  К составляет более 40%. Температурные зависимости

удельного электросопротивления соответствуют полупроводниковому типу и в области низких температур абсолютные значения для образцов различаются почти в 10 раз.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00017), часть работ по термическому и РФА-анализу выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук 0287-2021-0013.

## ЛИТЕРАТУРА

- G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **19**, 120 (1953).
- J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Sol.* **6**, 287 (1958).
- С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, *ЖЭТФ* **47**, 1354 (1964).
- A. K. Kundu and B. Raveau, arXiv:1005.5426 (2010).
- D. N. H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N. V. Khiem, and N. X. Phuc, *Phys. Rev. B* **59**, 4189 (1999).
- S. Y. Istomin, O. A. Drozhzhin, G. Svensson, and E. V. Antipov, *Sol. St. Sci.* **6**, 539 (2004).
- C. R. Dyck, Z. B. H. Yu, and V. D. Krstic, *Sol. St. Ionics* **171**, 17 (2004).
- Q. Zhang, Y. Guo, J. Ding, and M. He, *J. Sol. St. Electrochem.* **24**, 1487 (2020).
- J. W. Choi, J. H. Kang, H. J. Kim, and K. S. Yoo, *J. Korean Ceramic Society* **43**, 758 (2006).
- Y. W. Zhang, F. L. Zeng, C. C. Yu, C. Z. Wu, W. Z. Ding, and X. G. Lu, *Rare Metals* **35**, 723 (2016).
- A. V. Kovalevsky, A. V. Kharton, V. N. Tikhonovich, E. N. Naumovich, A. A. Tonoyan, O. P. Reut, and L. S. Boginsky, *Mater. Sci. Engin. B* **52**, 105 (1998).
- Y. Lu, A. Ma, Y. Yu, R. Tan, C. Liu, P. Zhang, D. Liu, and J. Gui, *ACS Sustainable Chemistry Engineering* **7**, 2906 (2018).
- V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and P. F. Kerko, *J. Membrane Sci.* **163**, 307 (1999).
- Y. H. Lin, J. Lan, and C. Nan, *Oxide Thermoelectric Materials*, Wiley-VCH (2019).
- M. James, T. Tedesco, D. J. Cassidy, and R. L. Withers, *Mater. Research Bulletin* **40**, 990 (2005).
- I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **112**, 013916 (2012).
- M. James et al., *Physica B: Condensed Matter* **385**, 199 (2006).
- M. James, D. Cassidy, D. J. Goossens, and R. L. Withers, *J. Sol. St. Chem.* **177**, 1886 (2004).
- S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, E. V. Rabchevskii, V. A. Dudnikov, S. G. Ovchinnikov, and A. G. Anshits, *Chem. Commun.* **50**, 6112 (2014).
- V. A. Dudnikov, Yu. S. Orlov, S. Yu. Gavrilkin, M. V. Gorev, S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, N. S. Perov, and S. G. Ovchinnikov, *J. Phys. Chem. C* **120**, 13443 (2016).
- S. N. Vereshchagin, V. A. Dudnikov, N. N. Shishkina, and L. A. Solovyov, *Thermochimica Acta* **655**, 34 (2017).
- S. Vereshchagin, V. Dudnikov, Yu. Orlov, and L. Solovyov, *J. Alloys Comp.* **860**, 158257 (2021).
- S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064706 (2009).
- V. A. Dudnikov, Yu. S. Orlov, N. V. Kazak, A. S. Fedorov, L. A. Solov'yov, S. N. Vereshchagin, A. T. Burkov, S. V. Novikov, S. Y. Gavrilkin, and S. G. Ovchinnikov, *Ceramics International* **44**, 10299 (2018).
- S. N. Vereshchagin, L. A. Solov'yov, E. V. Rabchevskii, V. A. Dudnikov, and S. G. Ovchinnikov, A. G. Anshits, *Kinetics and Catalysis* **56**, 640 (2015).
- B. Raveau and M. Seikh, *Cobalt Oxides: from Crystal Chemistry to Physics*, John Wiley & Sons (2012).
- N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, M. M. Korshunov, I. M. Eremin, and N. V. Kazak, *Phys. Usp.* **52**, 789 (2009).
- A. Hassen, A. I. Ali, B. J. Kim, Y. S. Wu, S. H. Park, and B. G. Kim, *J. Appl. Phys.* **102**, 123905 (2007).
- V. A. Dudnikov, Yu. S. Orlov, M. V. Bushinsky, L. A. Solovyov, S. N. Vereshchagin, S. Yu. Gavrilkin, A. Yu. Tsvetkov, M. V. Gorev, S. V. Novikov, O. S. Mantytskaya, and S. G. Ovchinnikov, *J. Alloys Comp.* **830**, 154629 (2020).
- A. V. Maklakova, A. S. Baten'kova, M. A. Vlasova, N. E. Volkova, L. Y. Gavrilova, and V. A. Cherepanov, *Sol. St. Sci.* **110**, 106453 (2020).
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystall.* **2**, 65 (1969).

32. L. A. Solovyov, J. Appl. Crystall. **37**, 743 (2004).
33. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, Mater. Research Bulletin **40**, 257 (2005).
34. V. Cherepanov, T. Aksenova, E. Kiselev, and L. Gavrilova, Sol. St. Sci. **10**, 438 (2008).
35. Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, and Y. Bando, Z. Anorg. Allg. Chem. **540–541**, 259 (1986).
36. C. de la Calle, A. Aguadero, J. A. Alonso, and M. T. Fernandez-Diaz, Sol. St. Sci. **10**, 1924 (2008).
37. F. Li and J. Fang, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 2664 (2012).
38. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
39. I. O. Troyanchuk, A. N. Chobot, A. V. Nikitin, O. S. Mantytskaya, L. S. Lobanovskii, and V. M. Dobryanskii, Phys. Sol. St. **57**, 2427 (2015).
40. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1984).