

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ИК-СПЕКТРЫ КОБАЛЬТИТОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$

Курган С.В., Башкиров Л.А., Петров Г.С.

БГТУ, ул. Свердлова 13^а, 220050, Минск, Беларусь

Кобальтиты ACoO_3 (А – редкоземельный или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью, особыми магнитными свойствами и заметной электрохимической и каталитической активностью. В последние годы различные кобальтиты вновь стали интенсивно исследоваться во всем мире, что связано как с большой научной значимостью получаемых результатов, так и с широким практическим использованием кобальтитов. К числу наиболее исследованных кобальтитов относится кобальтит лантана LaCoO_3 . До настоящего времени твердые растворы кобальтитов, содержащие различные редкоземельные элементы, исследованы мало. Целью данной работы является исследование магнитной восприимчивости, электропроводности и ИК-спектров твердых растворов кобальтитов двойной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$.

Синтез образцов проводили на воздухе с помощью керамического метода из оксидов лантана, неодима, кобальта при 1473 К. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие однофазных образцов (твердых растворов). Параметры кристаллической решетки индивидуальных кобальтитов лантана и неодима были близки к наиболее надежным литературным данным. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью метода Фарадея на воздухе в интервале температур 100 – 800 К. Электропроводность спеченных поликристаллических образцов измеряли на постоянном токе с помощью четырехзондового метода на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К. ИК-спектры таблетированных смесей кобальтитов с KBr (х. ч.) в интервале частот 400 – 900 cm^{-1} изучали на ИК-Фурье спектрометре THERMO NICOLET (США) при комнатной температуре. Масса навески исследуемого оксида составляла ≈ 1 мг, что составляло около 0.1 % от массы таблетки. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

исследуемого оксида составляла ≈ 1 мг, что составляло около 0.1 % от массы таблетки. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Результаты магнитных измерений приведены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно из полученных результатов, в интервале температур 100–230 К магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.50, 0.75, 0.90$), в зависимости от температуры изменяется по закону Кюри – Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}. \quad (1)$$

На основании полученных экспериментальных данных по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $1/\chi$ от T в этом интервале температур определены удельные постоянные C , которые затем были пересчитаны на молярные постоянные C мол. (табл. 1) для исследованных твердых растворов.

Затем по формуле

$$\mu_{\text{эфф}} = 2.83\sqrt{C} \quad (2)$$

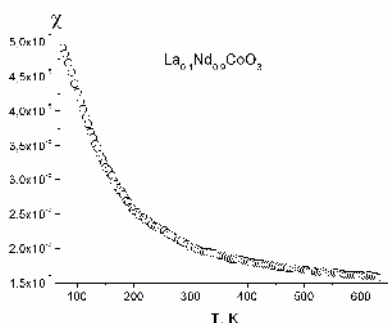
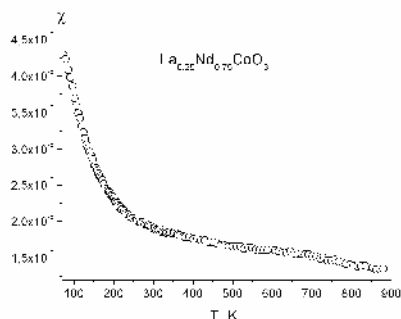


Рис. 1. Магнитная восприимчивость твердых растворов кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.5, 0.9$).

были рассчитаны эффективные магнитные моменты, выраженные в магнетонах Бора, которые приведены в таблице 1. В таблице 1 даны также величины постоянной Вейсса (Θ) и величины магнитного момента μ одной формульной единицы исследованных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, рассчитанные в предположении, что их магнитный момент определяется только магнитным моментом ионов Nd^{3+} , а ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии ($s = 0, \mu_s = 0$). Магнитный момент ионов неодима принимается равным $3.62\mu_B$.

Сопоставление величин $\mu_{\text{эфф}}$ и μ свидетельствует о том, что в интервале температур 100 – 230 К ионы кобальта в основном находятся в низкоспиновом состоянии, т.к. 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 10 %). Это согласуется с литературными данными, в которых считается, что в кобальтитах РЗЭ (кроме La) ионы кобальта находятся в основном в низкоспиновом состоянии приблизительно до 500 К.

Таблица 1.

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

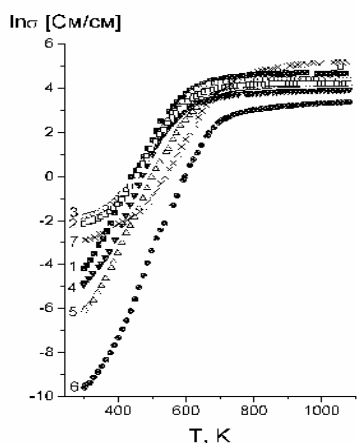


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7).

Результаты измерения электропроводности образцов приведены на рис. 2. (Заметим, что в цикле нагрев – охлаждение кривые температурной зависимости электропроводности отличались незначительно).

Как видно из полученных данных, при нагревании исследованных твердых растворов кобальтитов в интервале температур 300 – 800 К происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к состоянию, близкому к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2 – 6 порядков. Электропроводность индивидуальных кобальтитов LaCoO_3 и NdCoO_3 изменяется на 3 – 4 порядка, электропроводность твердого раствора $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ изменяется приблизительно на 6 порядков, $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$ – на 5 порядков, $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ – на 4 порядка, а $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$ – на 3 порядка. Полученные в настоящей работе данные по электропроводности LaCoO_3 и NdCoO_3 близки к наиболее надежным литературным данным.

Как известно, высокотемпературный фазовый переход полупроводник–металл у кобальтитов лантана и редкоземельных элементов со структурой перовскита имеет место в сравнительно широком интервале температур (120 – 650 К) и протекает, вероятно, через ряд промежуточных стадий. Поскольку полученные нами зависимости $\ln\sigma - 1/T$ не были линейными во всем исследованном интервале температур, они были разбиты на несколько прямолинейных участков, по которым определены энергии активации проводимости (табл. 2), соответствующие определенному электронному состоянию ионов кобальта.

Таблица 2.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в уравнении твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ и температур T_1, T_2 , отвечающих началу и подходу к завершению фазового перехода полупроводник-металл

Состав	T_1, K	T_2, K	$E_A, \text{эВ}$			
			$E_{A,1}$	$E'_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$
LaCoO_3	350	750	0.17	0.30	0.52	0.06
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$	350	650	0.05	0.16	0.51	0.02
$\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$	365	640	0.05	0.20	0.60	0.02
$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	345	630	0.16	0.26	0.61	0.03
$\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$	330	685	0.14	0.32	0.63	0.03
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$	350	720	0.15	0.35	0.88	0.08
NdCoO_3	340	750	0.04	0.12	0.84	0.05

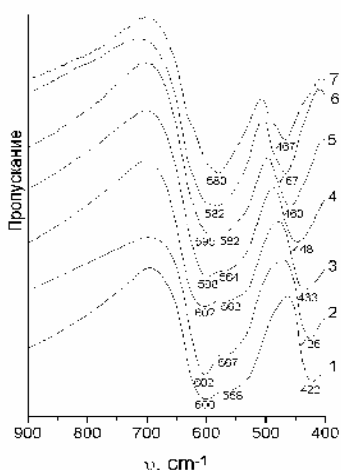


Рис. 3. ИК-спектры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7).

ИК-спектры поглощения приведены на рис. 3. Видно, что ИК-спектр LaCoO_3 состоит из двух полос валентных колебаний ($\nu_{s-h} = 600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 560 \text{ см}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 422 \text{ см}^{-1}$), что хорошо согласуется с частотами валентных колебаний ($\nu_{s-h} = 596 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 582 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($\nu_b = 420 \text{ см}^{-1}$), приведенными в литературе. ИК-спектр NdCoO_3 состоит из одной полосы валентных колебаний ($\nu_s = 580 \text{ см}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 467 \text{ см}^{-1}$), что хорошо согласуется с частотами валентных ($\nu_s = 579 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($\nu_b = 464 \text{ см}^{-1}$) в спектре NdCoO_3 , приведенными в литературе.

Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ показывает, что увеличение содержания неодима до $x = 0.25$ не приводит к изменению частоты ν_{s-h} и приводит к небольшому увеличению частоты ν_{s-l} . При дальнейшем увеличении содержания неодима в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x > 0.25$) происходит заметное смещение частоты ν_{s-h} в сторону уменьшения, а частоты ν_{s-l} – в сторону увеличения. Смещение частот ν_{s-h} , ν_{s-l} в

противоположных направлениях приводит к их слиянию, которое наблюдается в спектре твердого раствора $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ ($\nu_s = 582 \text{ см}^{-1}$).

В ромбоэдрически искаженной структуре перовскита LaCoO_3 трехвалентные ионы Co^{3+} разделены на две разновидности, обозначаемые как Co_I и Co_{II} . Увеличение содержания неодима в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ приводит к постепенному уменьшению степени ромбоэдрического и затем орторомбического искажения кристаллической структуры перовскита. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению различия в межионных расстояниях $\text{Co}_I - \text{O}$, $\text{Co}_{II} - \text{O}$ и прочности связи $\text{Co} - \text{O}$, что и приводит к постепенному смещению частот валентных колебаний ν_{s-h} и ν_{s-l} в противоположных направлениях до их равенства.