

Научная статья
УДК 546.05, 544.022, 537.6
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.023

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R', R'' = Sm, Eu$ и Gd)

Юлия Владимировна Ермолаева¹, Марина Маратовна Шарипова², Елена Юрьевна Конышева³, Сергей Александрович Упоров⁴

^{1,2}Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

^{1,3,4}Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

¹ermolaeva.julls@mail.ru

²marina.sh842@gmail.com

³e-konysheva@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3043-7978>

⁴segga@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7157-201X>

Автор, ответственный за переписку: Елена Юрьевна Конышева, e-konysheva@rambler.ru

Аннотация

($Sm_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 и ($Gd_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 со структурой перовскита (пр. гр. *Pbnm*, № 62) были синтезированы твердофазным методом. Объем элементарной решетки ($Gd_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 меньше, чем для ($Sm_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 , что согласуется с уменьшением радиусов катионов редкоземельных элементов в ряду $Sm^{3+} — Eu^{3+} — Gd^{3+}$. Температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции и полевые зависимости были исследованы для синтезированных составов.

Ключевые слова:

замещенные перовскиты, твердофазный синтез, структурный анализ, магнитные характеристики

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № FUMR-2022-0001. Благодарим О. М. Федорову за помощь с рентгеновскими измерениями при синтезе веществ.

Для цитирования:

Структурные и магнитные свойства $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R', R'' = Sm, Eu$ и Gd) / Ю. В. Ермолаева, М. М. Шарипова, Е. Ю. Конышева, С. А. Упоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.023.

Original article

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R', R'' = Sm, Eu$, and Gd)

Juliya V. Ermolaeva¹, Marina M. Sharipova², Elena Yu. Konysheva³, Sergey A. Uporov⁴

^{1,2}Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

^{1,3,4}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

¹ermolaeva.julls@mail.ru

²marina.sh842@gmail.com

³e-konysheva@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3043-7978>

⁴segga@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7157-201X>

Corresponding author: Elena Yu. Konysheva, e-konysheva@rambler.ru

Abstract

($Sm_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 and ($Gd_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 with the perovskite structure (sp. gr. *Pbnm*, n. 62) were synthesized by the solid state method. The unit cell volume of ($Gd_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 is smaller than for ($Sm_{0,5}Eu_{0,5}$)($Fe_{0,5}Cr_{0,5}$) O_3 that correlates well with the decrease in the radii of rare-earth cations in the sequence $Sm^{3+} — Eu^{3+} — Gd^{3+}$. The temperature dependences of the magnetization at constant magnetic induction and the field dependences were studied for the synthesized compositions.

Keywords:

substituted perovskites, solid state synthesis, structural analysis, magnetic characteristics

Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget on the topic of state assignment for Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. FUMR-2022-0001. We thank O. M. Fedorova for her help with X-ray measurements in the synthesis of materials.

For citation:

Structural and magnetic properties of $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R', R'' = Sm, Eu$, and Gd) / J. A. Ermolaeva, M. M. Sharipova, E. Yu. Konysheva, S. A. Uporov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.023.

Введение

Феррито-хромиты редкоземельных элементов со структурой перовскита проявляют уникальные магнитные свойства, которые в основном обусловлены сложными взаимодействиями между А-подрешеткой редкоземельного катиона и В-подрешеткой катионов переходных элементов (4f-3d взаимодействия). К настоящему времени активно исследовались незамещенные в А-подрешетку фазы $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [1–13].

Целью данной работы — синтез замещенных редкоземельными элементами в А-подрешетку феррито-хромитов $R'_{0,5}R''_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R', R'' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{и Gd}$) и исследование их структурных и магнитных свойств.

Методы и материалы

В работе использовали Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , предварительно прокаленные при температуре 600–800 °С. Порошки $(\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ (SEFC) и $(\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ (GEFC) были получены методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов при температуре 1380 °С в течение 16 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 X-RAY MAXima.X в интервале 5–80° 2 Θ , с шагом 0,02° и скоростью регистрации 1 °/мин при комнатной температуре с внутренним стандартом (порошок Si [14, 15]). Уточнение структуры синтезированных составов проводили по методу Ритвелда с помощью программы GSAS-II. Намагниченность полученных материалов определялась в автоматической системе Cryogenic CFS-9T-CVTI, с использованием вибрационного метода в диапазоне температур 5–300 К и магнитных полей до 5 Тл.

Результаты исследований

Рентгенограммы SEFC и GEFC представлены на рис. 1. Составы SEFC и GEFC так же, как и ранее синтезированные недопированные в А-подрешетку фазы $\text{SmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (SFC), $\text{EuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (EFC) и $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (GFC) проявляют структуру перовскита с орторомбическим искажением (пространственная группа *Pbnm*, № 62). Параметры и объем элементарной ячейки для SEFC и GEFC были уточнены методом полнопрофильного анализа по Ритвелду и сопоставлены с кристаллографическими параметрами для SFC, EFC и GFC (табл.) ранее синтезированными различными методами: твердофазный метод [1–3, 8, 10], механоактивация с последующим твердофазным синтезом [4, 6], гидротермальный метод [7], золь-гель метод [9, 11], метод Пичини [5] и цитратный [12].

Объем элементарной ячейки SEFC больше, чем для GEFC, что соответствует уменьшению катионного радиуса в ряду $\text{Sm}^{3+} \text{ — } \text{Eu}^{3+} \text{ — } \text{Gd}^{3+}$ [16]. Следует отметить, что та же общая тенденция наблюдается для изменения объема элементарной ячейки в ряду соединений SEFC — EFC — GEFC — GFC независимо от метода их синтеза. Изменения кристаллографических параметров *a* и *c* как для вновь синтезированных составов SEFC и GEFC, так и для недопированных в А-подрешетку фаз SFC, EFC и GFC так же следуют тренду изменения радиуса редкоземельных катионов. Однако параметр *b* показывает инверсионную зависимость, возрастая с уменьшением радиуса редкоземельного катиона в А-подрешетке.

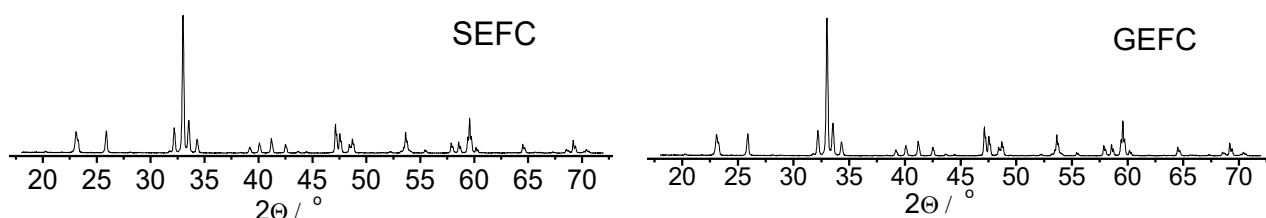


Рис. 1. Рентгенограммы SEFC и GEFC

Сравнение кристаллографических параметров для соединений SEFC, GEFC, SEFC, EFC и GFC

Состав	Метод и температура синтеза	Параметры и объем элементарной ячейки				Ссылка
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	
SFC	Твердофазный	5,3678	5,5295	7,6624	227,43	[2]
	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,3834(1)	5,5475(1)	7,6767(1)	229,26	[3]
SECF	Твердофазный, 1380 °C/16 ч	5,3660(1)	5,5491(1)	7,6610(1)	228,12(1)	Эта работа
ECF	Механоактивация, твердофазный, 700 °C/12 ч	5,3587	5,5409	7,6537	227,25	[4]
	Метод Пичини, 1100 °C/24 ч	5,3585	5,5597	7,6571	228,12	[5]
	Механоактивация, твердофазный, 950 °C/8 ч	5,3643	5,5417	7,6529	227,50	[6]
	Твердофазный, 1150 °C/24 ч	5,358(1)	5,52(1)	7,639(1)	227,27(1)	[1]
GECF	Твердофазный, 1380 °C/16 ч	5,3404(1)	5,5576(1)	7,6394(1)	226,73(1)	Эта работа
	Гидротермальный, 240 °C/72 ч	5,3325(7)	5,5737(8)	7,6455(7)	227,24	[7]
GCF	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,331(5)	5,567(3)	7,642(5)	226,80(1)	[8]
	Золь-гель метод, 1100 °C	5,3330	5,5670	7,6382	226,77	[9]
	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,3323	5,5643	7,6299	226,38	[10]
	Золь-гель метод, 1100 °C/12 ч	5,3325	5,5599	7,6395	226,5	[11]
	Цитратный, 900 °C/2 ч	5,332	5,558	7,635	226,3	[12]

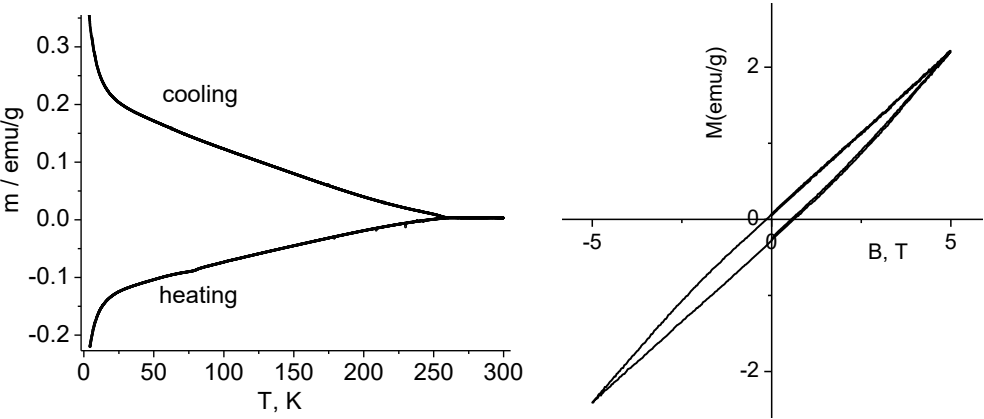


Рис. 2. Фаза SEFC: температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции при 0,01 Тл (левый график) и полевые зависимости при 4 К (правый график)

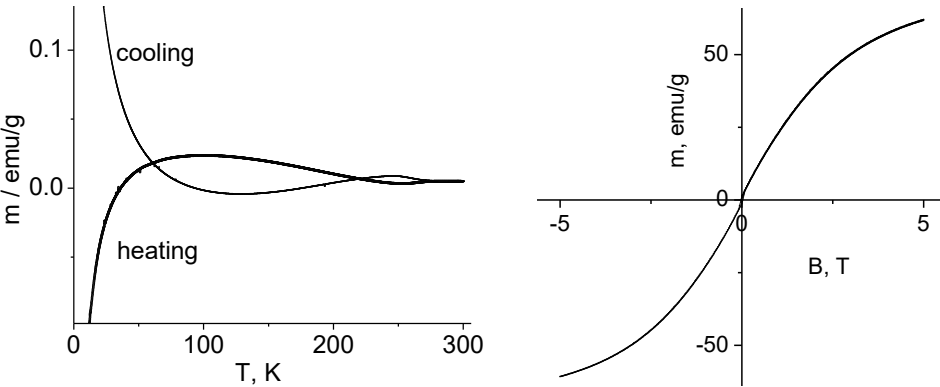


Рис. 3. Фаза GEFC: температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции при 0,01 Тл (левый график) и полевые зависимости при 4 К (правый график)

Были изучены магнитные характеристики синтезированных соединений. На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции и полевые зависимости SEFC и GEFC. Температурные измерения намагниченности в поле 0,01 Тл

выявили комплексный характер магнитного поведения для полученных фаз. Наблюдается сильная инверсия намагниченности, что указывает на наличие нескольких слабо связанных магнитных подрешеток. Температура магнитного упорядочения в фазах определена как точка расхождения кривых нагрева и охлаждения: SEFC фаза ~250 К и GEFC фаза ~280 К. Полевые зависимости, полученные при 4 К, позволяют охарактеризовать магнитное состояние как антиферромагнитное для SEFC и ферромагнитное для GEFC. Следует отметить, что для SEFC фазы гистерезис, присутствующий в полевой зависимости при 4 К, вырождается с изменением температуры до 300 К.

Выводы

Впервые были синтезированы составы $\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (SEFC) и $\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (GEFC) со структурой перовскита. В отличие от a и c параметров, параметр b проявляет противоположную тенденцию изменения радиуса редкоземельного катиона в А-подрешетке исследуемых соединений со структурой перовскита. Более выраженная инверсия наблюдается для фазы SEFC и связана с магнитной анизотропией (коэрцитивная сила). Обнаружено, что SEFC и GEFC проявляют разные магнитные состояния при 4 К.

Список источников

1. Effect of rare earth on structural, morphological, vibrational, magnetic and dielectric properties of $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}$) perovskites / L. Boudad [et al.] // J. Vacuum. 2022. Vol. 201. P. 111103.
2. Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of $\text{SmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ / L. Boudad [et al.] // Mater. Today: Proc. 2019. Vol. 13. P. 646–653.
3. Insight into the magnetization reversal and exchange bias in $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ceramics / L. Hou [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125. P. 7950–7958.
4. Structural and ^{57}Fe Mössbauer study of $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanocrystalline particles / H. M. Widatallah [et al.] // Hyperfine Interact. 2012. Vol. 205. P. 101–104.
5. Structure and magnetic switching effect in iron-doped europium chromite ceramics / C. Li [et al.] // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 787. P. 463–468.
6. Structural, magnetic and ^{151}Eu Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ particles / H. M. Widatallah [et al.] // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 4461–4473.
7. Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) perovskites / Y. Qiao [et al.] // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 5930–5937.
8. High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ perovskite / L. Boudad [et al.] // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127. P. 174103.
9. Dash B. B., Ravi S. Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted GdCrO_3 // Solid State Sci. 2018. Vol. 83. P. 192–200.
10. Investigation of Structural and Magnetic Properties of $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ perovskite prepared by solid-state route / L. Boudad [et al.] // J. Supercond. Nov. Magnet. 2020. Vol. 33. P. 1365–1368.
11. Study on variable temperature Mössbauer spectra of $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ perovskite / L. Liu [et al.] // Phase Transit. 2021. Vol. 94. P. 627–633.
12. Comparison of the dielectric and magnetocaloric properties of bulk and film of $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ / J. Shi [et al.] // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 129. P. 243904.
13. Spin reorientation and metamagnetic transitions in $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ perovskites ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) / J. P. Bolletta [et al.] // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98. P. 134417.
14. Red-ox behaviour in the $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm\delta}\text{-CeO}_2$ system / E. Y. Konysheva [et al.] // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 15511–15520.
15. Konysheva E., Irvine J. T. In situ high-temperature neutron diffraction study of A-site deficient perovskites with transition metals on the B-sublattice and structure- conductivity correlation // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 1841–1850.
16. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767.

References

1. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Abd-Lefdil M., Sajieddine M. Effect of rare earth on structural, morphological, vibrational, magnetic and dielectric properties of $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}$) perovskites. Vacuum, 2022, Vol. 201, pp. 111103.

2. Boudad L., Taibi M., Belayachi A., Abd-Lefdil M. Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 13, pp. 646–653.
3. Hou L., Shi L., Zhao J., Tong R., Xin Y. Insight into the Magnetization Reversal and Exchange Bias in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics. *The Journal of Chemical Physics C*, 2021, Vol. 125, pp. 7950–7958.
4. Widatallah H. M., Al-Shahumi T. M. H., Gismelseed A. M., Klencsár Z., Al-Rawas A. D., Al-Omari I. A., Elzain M. E., Yousif A. A., Pekala M. Structural and ^{57}Fe Mössbauer study of $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanocrystalline particles. *Hyperfine Interact*, 2012, Vol. 205, pp. 101–104.
5. Li C., Barasa G. O., Zerihun G., Chen X., Yuan S. Structure and magnetic switching effect in iron-doped europium chromite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 787, pp. 463–468.
6. Widatallah H. M., Al-Shahumi T. M., Klencsár Z., Pekala M., Gismelseed A. M., Al-Omari I. A., Al-Rawas A. D., Seifu D. Structural, magnetic and ^{151}Eu Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ particles. *Acta Materialia*, 2013, Vol. 61, pp. 4461–4473.
7. Qiao Y., Zhou Y., Wang S., Yuan L., Du Y., Lu D., Che G., Che H. Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) perovskites. *Dalton Transactions*, 2017, Vol. 46, pp. 5930–5937.
8. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Sajieddine M., Abd-Lefdil M. High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite. *Journal of Applied Physics*, 2020, Vol. 127, pp. 174103.
9. Dash B. B., Ravi S. Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted GdCrO_3 . *Solid State Sciences*, 2018, Vol. 83, pp. 192–200.
10. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Edfouf Z., Cherkaoui El Moursli F., Regragui M., Abd-Lefdil M. Investigation of structural and magnetic properties of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite prepared by solid-state route. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020, Vol. 33, pp. 1365–1368.
11. Liu L., Mo J., Chen H., Liu M., Xia Y., Peng A. Study on variable temperature Mössbauer spectra of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite. *Phase Transitions*, 2021, Vol. 94, pp. 627–633.
12. Shi J., Seehra M. S., Dang Y., Suib S. L., Jain M. Comparison of the dielectric and magnetocaloric properties of bulk and film of $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2021, Vol. 129, pp. 243904.
13. Bolletta J. P., Pomiro F., Sánchez R. D., Pomjakushin V., Aurelio G., Maignan A., Martin C., Carbonio R. E. Spin reorientation and metamagnetic transitions in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). *Physical Review B*, 2018, Vol. 98, pp. 134417.
14. Konysheva E. Y., Francis S. M., Irvine J. T., Rolle A., Vannier R.-N. Red-ox behaviour in the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3\pm\delta}\text{-CeO}_2$ system. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, pp. 15511–15520.
15. Konysheva E., Irvine J. T. In situ high-temperature neutron diffraction study of A-site deficient perovskites with transition metals on the B-sublattice and structure — conductivity correlation. *Chemistry of Materials*, 2011, Vol. 23, pp. 1841–1850.
16. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.

Информация об авторах

Ю. В. Ермолаева — студент, лаборант;

М. М. Шарипова — студент;

Е. Ю. Конышева — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

С. А. Упоров — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

J. V. Ermolaeva — Undergraduate Student, Laboratory assistant;

M. M. Sharipova — Undergraduate Student;

E. Yu. Konysheva — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;

S. A. Uporov — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.