

Структурные, магнитные и термодинамические свойства упорядоченного и разупорядоченного $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$

Дудников В.А.¹, Казак Н.В.¹, Орлов Ю.С.^{1,2}, Верецагин С.Н.³, Гаврилкин С.Ю.⁴, Цветков А.Ю.⁴, Горев М.В.^{1,2}, Велигжанин А.А.⁵, Тригуб А.Л.⁵, Троянчук И.О.⁶, Овчинников С.Г.^{1,2}

¹Институт Физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ «КНЦ СО РАН», 660036, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия

³Институт Химии и Химической технологии, ФИЦ «КНЦ СО РАН», 660036, Красноярск, Россия

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991, Москва, Россия

⁵Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», 123182, Москва, Россия

⁶Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072, Минск, Беларусь

Исследовано влияние катионного и анионного упорядочений на кристаллическую структуру и магнитные свойства замещенных редкоземельных кобальтитов $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ путем измерения рентгеновской дифракции, XANES спектров, магнитных и термодинамических характеристик. Эффекты упорядочения вызывают понижение симметрии до тетрагональной и искажение координационных октаэдров CoO_6 . Магнитные и термодинамические величины показали выраженные аномалии при 260 и 360 К для разупорядоченного и упорядоченного образцов соответственно. XANES спектры, измеренные на Co K- крае, не обнаружили заметного смещения края поглощения по сравнению со спектром исходного GdCoO_3 . Это позволяет предположить, что процесс зарядовой компенсации связан не только с изменением электронного состояния ионов кобальта, но и с генерацией дырок 2p-состояниях кислорода.

1. Введение.

Перовскитоподобные редкоземельные кобальтиты $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (R – редкоземельный ион, A = Ba, Sr, Ca) относятся к семейству сильно коррелированных электронных систем, в которых взаимосвязь различных степеней свободы приводит к богатой фазовой диаграмме. Кобальтиты демонстрируют каскады фазовых переходов – структурных, магнитных, металл–изолятор, орбитального и спинового упорядочения. В

соединениях данного класса наблюдается колоссальное магнитосопротивление [1]. В зависимости от концентрации щелочноземельного элемента (x) и содержания кислорода (δ) ионы кобальта могут находиться в разных зарядовых и спиновых состояниях и иметь различное локальное окружение (октаэдрическое, пирамидальное, тетраэдрическое).

Комплексное использование электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции позволило определить условия формирования однофазных редкоземельных замещенных кобальтитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$) и обнаружить комплекс тетрагональных и орторомбических сверхструктур, свойства которых определяются видом катиона и дефицитом по кислороду [2-5]. При образовании перовскитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от соотношения ионных радиусов катионов возможно различное равновесное распределение ионов Sr^{2+} и Ln^{3+} . Для элементов $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ при всех температурах стабильна структура с полностью разупорядоченным распределением катионов $\text{Sr}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ по кристаллографическим А- позициям. Для элементов, радиус которых меньше, чем у Nd^{3+} , разупорядоченные перовскиты существуют при высокой температуре, при низких температурах стабильной является структура с упорядоченным расположением катионов Sr^{2+} , Ln^{3+} и анионных вакансий [2, 3]. Эти разупорядоченные перовскиты $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ могут быть получены в виде метастабильных фаз закаливанием высокотемпературных состояний [6]. Изучению упорядоченных/разупорядоченных перовскитов посвящено значительное количество работ [7–10]. Однако, исследование влияния переходов порядок-беспорядок на свойства материалов ограничивается, как правило, рассмотрением упорядочения кислородных вакансий в анионной подрешётке, в то время как сравнительный анализ физических и химических свойств при различном распределении катионов в А позиции встречается достаточно редко.

В родительском составе GdCoO_3 ионы Co^{3+} немагнитны в основном состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$ LS, $S = 0$). С ростом температуры или при деформации кристаллической решетки, вызванной отрицательным давлением, спиновое состояние ионов кобальта может меняться, т.е. происходит постепенное заселение низколежащих возбужденных состояний ($t_{2g}^4 e_g^2$ HS, $S = 2$). Оценки спиновой щели (энергии возбуждения HS- из LS-состояния при $T = 0$) в GdCoO_3 дали значение 2300 К [11, 12]. Ниже $T_N = 3.05$ К магнитные моменты ионов Gd^{3+} упорядочиваются антиферромагнитно.

Замещение части ионов Gd^{3+} (ионный радиус 1.215 Å, $z = 12$) двухвалентными ионами Sr^{2+} (ионный радиус 1.44 Å, $z = 12$) [13] увеличивает объем элементарной ячейки. При комнатной температуре $V = 210.23$ Å³ для GdCoO_3 и $V = 218.39$ Å³ для

$Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ [14]. Это приводит к уменьшению химического давления, уменьшая тем самым кристаллическое поле и спиновую щель. В отличие от стабилизированного низкоспинового состояния ионов Co^{3+} в $GdCoO_3$ при температурах ниже комнатной, для составов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ вопросы о спиновых состояниях ионов кобальта является не до конца изученным. Использование уравнения состояния Берча-Мурнагана для оценки спиновой щели в $GdCoO_3$ [11] и в твёрдых растворах $La_{1-x}Gd_xCoO_3$ [12] позволило рассчитать создаваемое в результате лантаноидного сжатия химическое давление, ниже которого возможно существование высокоспинового кобальта при комнатной температуре [15]. Полученное значение равно ≈ 7 ГПа и соответствует объёму элементарной ячейки перовскита $V = 213.88 \text{ \AA}^3$. Это позволяет предположить, что и для допированных кобальтитов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ в случае октаэдрического окружения, часть ионов Co^{3+} в соединениях $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ может находиться в высокоспиновом состоянии и при более низких температурах.

Цель настоящей работы — изучить влияние эффектов упорядочения в катионной и анионной подрешетках на кристаллическую структуру, магнитные и термодинамические свойства системы $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$.

2. Образцы и методики эксперимента

Поликристаллические образцы $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ со структурой перовскита были получены стандартной керамической технологией из стехиометрической смеси оксидов Co_3O_4 (99.7 %, metalsbasis), Gd_2O_3 (99.99 %, REO) и $SrCO_3$ (99.99 %, metalsbasis), которые предварительно тщательно смешивались в агатовой ступке, используя этанол. Полученная смесь отжигалась при температуре $T_s = 1473$ К в платиновом тигле в течение 24 ч на воздухе с многократным повторением циклов перетиравание-прокалка. На формирование упорядоченных или разупорядоченных структур влияет скорость последующего охлаждения. Катионно-упорядоченная структура перовскита (GSC-ord) была получена путем медленного охлаждения со скоростью 2 град/мин, тогда как разупорядоченная структура (GSC-dis) возникала при быстром охлаждении (закалке) со скоростью 30 град/сек и выше. Для стабилизации содержания кислорода и его однородного распределения по объёму образцы выдерживались при 773 К на воздухе в течение 24 часов.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводился с помощью порошкового дифрактометра PANalyticalX'PertPRO (Нидерланды, CoK α), съёмку производили в высокотемпературной камере НТК 1200N (“AntonPaar”, Австрия) в интервале углов 2θ 10–140 град. Параметры решётки определялись по положениям

дифракционных максимумов с помощью программы ITO [16]. Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда [17] и методом минимизации производной разности (DDM) [18].

Содержание кислорода и индекс нестехиометрии δ определялись по величине потери массы (Δm , %) [19], используя анализатор NETZSCHSTA449C, оснащенный масс-спектрометром AeolosQMS 403C, измеренной при восстановлении образцов в потоке смеси 5% H_2 -Ar при нагревании до 1127 К со скоростью 10 град/мин., предполагая, что кобальт восстанавливается до металлического состояния. Полученные значения $\delta=0.35\pm 0.01$ для упорядоченного (GSC-ord) и $\delta=0.27\pm 0.01$ для разупорядоченного (GSC-dis) составов.

Измерение спектров рентгеновского поглощения в ближней (XANES) и протяженной (EXAFS) областях были выполнены на K - крае Co и L_3 - крае Gd на станции СТМ (K1.3b), НИЦ «Курчатовский Институт». Спектры поглощения записывались в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве монохроматора был использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Шаг сканирования в области XANES составлял ~ 0.4 эВ, время накопления сигнала – 4 с на точку.

Теплоемкость образцов рассчитывалась из ДСК-кривых по «методу отношений» (1), с использованием в качестве стандарта сапфирового диска. Измерения проводились в платиновом тигле с перфорированной крышкой в потоке смеси 20% O_2 -Ar, скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$. Представленные результаты являются средним значением трех независимых измерений.

$$C_P = \frac{m_{st}}{m_{sa}} \frac{DSC_{sa} - DSC_{bl}}{DSC_{st} - DSC_{bl}} C_{P,st}, \quad (1)$$

где C_P – теплоемкость образца при температуре T ; $C_{P,st}$ – табличная теплоемкость стандартного образца (сапфира) при температуре T ; m_{st} , m_{sa} – массы стандарта и образца; DSC_{sa} , (DSC_{st} , DSC_{bl}) – уровень сигнала DSC образца (стандарта, нулевой линии) при температуре T . Измерения выполнены в температурном интервале 320 – 450 К.

Тепловое расширение исследовалось в диапазоне температур 100 – 700 К на индукционном dilatометре NetzschDIL – 402C в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 3 К/мин при продувке сухим гелием (содержание $O_2 \approx 0.05\%$ объема). Нагрузка штока на образец 30 сН. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в температурном диапазоне от 2 до 400 К были проведены 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 РАН (г. Москва).

3. Результаты

3.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ не выявил наличия посторонних фаз. Анализ кристаллической структуры показал, что образцы, подвергшиеся закалке (быстрое охлаждение), обладают кубической кристаллической симметрией, тогда как образцы, полученные путем медленного охлаждения, имеют тетрагональную симметрию, на что указывает появление дополнительных сверхструктурных рефлексов (Рис. 1). Параметры решетки исследуемых образцов приведены в Таблице 1. При температуре синтеза $T_s = 1473$ К образец $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ представляет собой кубическую перовскитную фазу с равномерным случайным распределением Sr^{2+}/Gd^{3+} и анионных вакансий в соответствующих позициях кристаллической решетки. При быстром охлаждении происходит “замораживание” случайного равномерного распределения Sr^{2+}/Gd^{3+} в кристаллической решетке с формированием метастабильного монофазного материала кубической структуры (GSC-dis) (рис. 2а). При медленном остывании в температурном интервале 1473 – 1173 К происходит формирование упорядоченной фазы пониженной симметрии (GSC-ord) вследствие частичного упорядочения катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} и анионных вакансий (Рис. 2в). Переход беспорядок-порядок сопровождается эндотермическим пиком на кривых ДСК (Рис. 2б). Температура перехода была определена как $T_{dis-ord} = 1263$ К. При нагревании образцов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ в окислительной атмосфере (на воздухе) наблюдается обратимое отщепление кислорода, при этом процессы нагревания/охлаждения сопровождаются структурно-химическими изменениями, проявляющимися в виде эффектов на кривых ДСК.

В кубической решетке образца GSC-dis все А- позиции кристаллографически эквивалентны и случайным образом заняты атомами Gd/Sr. Распределение кислородных вакансий носит случай характер. В тетрагонально-искаженном перовските GSC-ord упорядочение приводит к появлению двух неэквивалентных позиций А1 и А2, первая из которых занята смесью атомов Gd/Sr в соотношении 0.1/0.4, вторая атомами Sr. Ионы кобальта занимают две неэквивалентные позиции Co1 и Co2. Атомы кислорода имеют четыре неэквивалентных позиции, из которых O3 и O4 – это позиции

локализации кислородных вакансий, которые преимущественно концентрируются в позиции O3. Координаты атомов и числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций, а также параметры изотропного смещения для катионно-упорядоченного кобальтита $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}$ приведены в Таблице 2. Выделенные межионные расстояния приведены в Таблице 3. Кислородные октаэдры $Co1O_6$ и $Co2O_6$ имеют характерные тетрагональные искажения. Октаэдр $Co1O_6$ сжат в ab - плоскости и вытянут вдоль c - оси, в то время как октаэдр $Co2O_6$, наоборот, сжат вдоль c - оси и имеет значительное удлинение связей в ab - плоскости. Таким образом, упорядоченный перовскит имеет структуру, состоящую из слоев, расположенных вдоль c - оси в последовательности $[Sr_{0.5}O_{0.5}]-[Co_{0.5}O]-[Gd_{0.1}Sr_{0.4}O_{0.5-0.4\delta}]-[Co_{0.5}O_{1-0.6\delta}]$. Тетрагональные искажения в структуре упорядоченного состава GSC-ord, вероятно, связаны с регулярным положением атомов Gd/Sr и кислорода в решетке и, как результат, согласованным упорядочением локальных структурных искажений.

Удаление кислорода изменяет локальное окружение двух соседних ионов Co^{3+} от октаэдрического до пирамидального. Концентрация CoO_5 комплексов достигает 52% в разупорядоченном образце GSC-dis и 70% в упорядоченном GSC-ord. Образование вакансий кислорода вызывает изменение межионного расстояния Co-Co. Так, в упорядоченном образце GSC-ord уменьшение расстояния Co-Co вдоль c - оси, т.е. длины связи $Co1-O4-Co2$, связано с удалением апического кислорода O4. Ионы Co^{3+} в пирамидальном окружении должны обладать меньшим расщеплением кристаллического поля, уменьшая концентрацию низкоспинового кобальта в кристалле. При одинаковом уровне замещения эффекты упорядочения приводят к двум разным, но совместным эффектам. Во-первых, распределение анионных вакансий по узлам кристаллической решетки вызывает порядок (беспорядок), связанный с октаэдрическим и пирамидальным окружением ионов кобальта. В образце GSC-ord концентрация кислородных вакансий в позиции O3 в 1.5 раза больше, чем в позиции O4. Такое распределение вакансий в соседних слоях приводит к неравномерному появлению ионов кобальта с пирамидальным окружением CoO_5 . Вероятность появления такой координации значительно возрастает для ионов кобальта в позиции $Co2$, для которой также существует вероятность появления тетраэдрической координации CoO_4 , поскольку два атома кислорода O3 и O4 из шести могут быть вакантными. Второй эффект заключается в том, что структурные изменения влияют на оставшиеся ионы Co^{3+} в октаэдрической координации. Частичное замещение ионов Gd ионами Sr приводит к увеличению искажения кислородных октаэдров. Как видно из Таблицы 3 структурные изменения в упорядоченном и разупорядоченном образцах не

одинаковые. Несмотря на то, что среднее межионное расстояние $\langle \text{Co-O} \rangle$ близки, расстояние $\langle \text{Co-Co} \rangle$ сильно возрастает для упорядоченного образца, значительно превосходя такое в незамещенном кобальтите GdCoO_3 . Это связано с увеличением угла связи Co-O-Co , который приближается к идеальному 180° в кубических структурах (рис. 3). Лучшее выравнивание ионов кобальта вдоль магнитной связи благоприятствует перекрытию электронных орбиталей $\text{Co}(3d)$ и $\text{O}(2p)$ и усилению обменного взаимодействия.

3.2. XANES спектроскопия

Нормализованные XANES-спектры упорядоченного $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}$ и разупорядоченного $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}$ образцов, измеренные при комнатной температуре на K -крае Co , представлены на рис. 4а в сравнении с GdCoO_3 . Для всех спектров можно выделить три основных особенности: электронный переход из основного $1s$ -состояния кобальта в подзоны, построенные из гибридных состояний $\text{Co}(3d)$ - $\text{O}(2p)$ - $\text{Co}(4p)$ (особенность А) вблизи дна зоны проводимости, и в зоны с доминирующим характером $\text{Co}(4p)$, гибридные с состояниями $\text{O}(2p)$ и расщепленные кристаллическим полем в области основного максимума поглощения (В и С особенности). Энергетические положения этих особенностей были определены по минимуму второй производной коэффициента поглощения μ , показанной на нижней вставке к рис. 4, соответствующие числовые значения приведены в Таблице 4. Для GdCoO_3 предкраевая особенность А в интервале 7709-7712 эВ представляет собой дублетную структуру и отвечает запрещенному в дипольном приближении электронному переходу $1s \rightarrow 3d$, проявляющемуся за счет d/p -орбитального смешивания квадрупольных вкладов. Форма и интенсивность предкраевой особенности коррелирует со степенью искажения координационного октаэдра и является индикатором иона Co^{3+} в низко-симметричных конфигурациях (относительная интенсивность данной спектральной компоненты особенно высока в случае нецентросимметричных конфигураций). Две особенности, хорошо отличимые на второй производной, могут быть приписаны расщеплению d -состояний кобальта кристаллическим полем приближенной октаэдрической симметрии на компоненты t_{2g} и e_g . Величина расщепления ~ 2.6 эВ близка к таковой 2.3 эВ в LaCoO_3 [20]. Поскольку t_{2g} и e_g орбитали не являются изолированными состояниями, а формируют электронные зоны, заселенность которых меняется с температурой, при заданной температуре возможно перекрытие состояний с разными спиновыми конфигурациями.

Спектральная особенность С при 7727 эВ соответствует дипольно разрешенному основному переходу $1s \rightarrow 4p$ для Co^{3+} . Заметим, что энергетические позиции спектральных особенностей в исследуемом GdCoO_3 немного сдвинуты в область больших энергий по сравнению с LaCoO_3 . Например, край поглощения Co^{3+} , определенный по максимуму первой производной, составляет 7725.7 в первом и 7724 эВ во втором соединении. При этом энергетическая разность между соответствующими особенностями сохраняется. Так разность энергий между $1s \rightarrow e_g$ и $1s \rightarrow 4p$ переходами в GdCoO_3 составляет 14.9 эВ, что хорошо согласуется с XANES данными 14.3-14.9 эВ для других редкоземельных кобальтитов RCoO_3 (R = La, Ho, Gd, Nd) [21].

В XANES спектре GdCoO_3 вблизи 7718 эВ наблюдается плечо (особенность В). Можно предположить, что эта особенность связана с процессом переноса заряда с лиганда на катион *ligand-to-metal charge transfer* (LMCT), когда помимо прямого перехода $1s3d^n4p^1L^2$ имеет место многоэлектронный переход $1s3d^{n+1}4p^1L^1$ с переносом заряда с лиганда на $\text{Co}(3d)$ уровни. Такие переходы лежат ниже по энергии, чем основной переход и их интенсивность зависит от степени ковалентности данного узла. Важно отметить, что в перовскитной структуре прямое перекрытие между $\text{Co}(3d)$ орбиталями мало и кислородные $\text{O}(2p)$ орбитали, непосредственно участвуя в косвенном обменном взаимодействии, могут давать вклад в переходы с переносом заряда $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}(3d)$. На второй производной XANES спектра GdCoO_3 вблизи 7723 эВ виден хорошо разрешенный минимум. Подобная тонкая структура наблюдалась в XANES спектрах LaCoO_3 и была приписана гибридным переходам $\text{Co}(1s) \rightarrow \text{Co}(4sp)$.

Спектры замещенных образцов схожи по форме, но демонстрируют отличия в интенсивности и энергетическом положении спектральных особенностей от GdCoO_3 . В замещенных составах $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ форма и интенсивность предкраевой особенности А сильно отличается от таковой в GdCoO_3 , что может указывать на смешанную координацию ионов кобальта ионами кислорода. В области основного поглощения XANES спектры замещенных образцов демонстрируют небольшое смещение в область меньших энергий и уменьшение интенсивности основного перехода (С) по сравнению с GdCoO_3 . Подобный эффект ранее наблюдался в системе $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и был приписан изменению ковалентности Co-O связи [22]. Тем не менее, энергетическое положение центра тяжести дублетной структуры $1s \rightarrow 3d$ перехода в $\text{GdCoO}_3 \sim 7711.2$ эВ хорошо согласуется с положением максимума предкраевой особенности в замещенных образцах ~ 7711.1 эВ (верхняя вставка к рис. 4). Это свидетельствует о том, что формальная валентность кобальта в замещенных образцах близка к +3. Т.е. изменение положительного заряда, вызванное замещением Sr^{2+} , должно быть скомпенсировано,

главным образом, кислородными вакансиями и появлением «электронных» дырок на $O(2p)$ состояниях. В интервале энергий 7715-7720 эВ (особенность В) спектральная плотность замещенных составов намного больше, чем для $GdCoO_3$. Вторая производная функции поглощения демонстрирует хорошо разрешенный минимум при 7718.7 эВ, вероятно связанный с LMCT процессом. Смещение в область больших энергий и увеличение интенсивности данного низкоэнергетического перехода по сравнению с $GdCoO_3$ может давать вклад в основной край поглощения и эффективно сдвигать его в область малых энергий.

Заметим, что изменение симметрии ближайшего окружения без заметного изменения расстояния Co-O, будет приводить к изменению спектра XANES из-за многократности рассеяния. Различие в энергетическом положении спектральных особенностей может быть индикатором разницы в степени орбитального смешивания. Отсутствие одного из вершинных кислородов (по сравнению с октаэдром) приводит к изменению гибридизации между $O(2p)$ и $e_g (3z^2-r^2)$ орбиталью пирамидального Co. В тоже время, изменение угла связи Co-O-Co в октаэдрическом комплексе должно вызвать изменение степени перекрытия электронных орбиталей $Co(3d)$ и $O(2p)$ с π -связью.

Нормализованные XANES спектры кобальтитов, полученные на Gd L_{3-} крае приведены на рис. 4б вместе со спектром Gd_2O_3 . Максимум при ~ 7248 эВ связан с дипольным переходом $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ иона $Gd^{3+} (4f^7)$. В отличие от $3d, 4f$ орбитали Gd локализованы вблизи ядра и слабо смешиваются с лигандными p орбиталями. В результате, их взаимодействие с лигандами имеет малое химическое последствие (отсутствие сдвига края поглощения). Тем не менее, изменение степени перекрытия $Re(5d)-O(2p)$ орбиталей и (или) увеличение плотности вакантных $O(2p)$ состояний может проявиться в спектрах XANES как изменения интенсивностей основного перехода.

3.3. Магнитные свойства

Температурные зависимости намагниченности серии образцов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$, измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC), приведены на рис. 5. Для обоих составов с понижением температуры ниже критической $T_{div} = 256$ (GSC-dis) и 368 К (GSC-ord) наблюдается гистерезис зависимостей $M(T)$ в режимах ZFC и FC. В случае упорядоченного состава GSC-ord появление гистерезиса сопровождается выраженной аномалией намагниченности в виде максимума на кривой ZFC при 362 К, и резким

ростом FC намагниченности. Такое поведение характерно для систем, намагниченность которых содержит ферромагнитную компоненту. В высокотемпературной области (HT) при $T > 300$ К поведение намагниченности разупорядоченного образца GSC-dis подчиняется закону Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 4.16 \pm 0.01 \mu_B/\text{ф.ед.}$ и парамагнитной температурой Кюри $\Theta_{HT} = 57 \pm 1$ К (рис. 6). Положительная температура Кюри свидетельствует о доминировании в системе ферромагнитного обменного взаимодействия. К сожалению, ограниченный интервал измерений не позволяет провести подобную аппроксимацию для упорядоченного образца GSC-ord. При низких температурах для всех образцов (LT фаза, $T < 15$ К) наблюдается характерное увеличение магнитного момента, обусловленное парамагнитным вкладом подсистемы Gd^{3+} (вставка к рис. 6). Значения магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри, полученные путем обработки низкотемпературной магнитной восприимчивости приведены в Таблице 5. В таблице приведены также магнитные параметры родительского состава $GdCoO_3$, которые находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [23, 24]. Эффективный магнитный момент в Sr-замещенных кобальтатах определяется как $\mu_{eff} = \sqrt{0.1 \cdot \mu_{Gd}^2 + \mu_{extra}^2}$, где μ_{Gd} – магнитный момент ионов Gd^{3+} , μ_{extra} – дополнительный вклад в магнитный момент, связанный с магнетизмом ионов кобальта и кислородных дырок. Мы оценили величину дополнительного вклада, полагая фактор спектроскопического расщепления $g = 2$ для ионов Gd^{3+} . Видно, что магнитные дефекты, связанные с зарядовой компенсацией, вызывают увеличение магнитного вклада уже при низких температурах. Парамагнитная температура Кюри отрицательна во всех исследованных образцах, указывая на преобладание антиферромагнитного взаимодействия в области низких температур. Величина Θ_{LT} для упорядоченного состава почти в два раза меньше, чем для разупорядоченного. Ослабление антиферромагнитных взаимодействий в GSC-ord образце может быть связано как с эффектами упорядочения (в GSC-ord слои, содержащие магнитные атомы Gd пространственно разделены слоями немагнитных атомов Sr), так и с увеличением ферромагнитного вклада, связанного с появлением магнитных дефектов в B-подрешетке и “магнитных” дырок.

Полевые зависимости намагниченности исследуемых перовскитов представлены на рис. 7. При $T = 2$ К в полях до 50 кЭ наблюдается быстрый рост намагниченности, выше 50 кЭ намагниченность демонстрирует линейную зависимость по полю и не достигает насыщения даже при $H = 90$ кЭ. Остаточная намагниченность M_r и магнитная

восприимчивость χ , определенные из линейного участка зависимости $M(H)$ в области высоких полей, приведены в Таблице 5. Учитывая концентрацию ионов Gd в замещенных составах, найденные величины M_T близки к экспериментально установленному значению для GdCoO_3 [23, 24]. Таким образом, ориентация магнитных моментов ионов Gd^{3+} в направлении внешнего магнитного поля происходит в полях до 50 кЭ, далее процесс намагничивания связан с дополнительным магнитным вкладом. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ упорядоченного образца GSC-ord в области магнитного перехода представлены на рис. 7б. При $T = 300$ К имеет место узкая, симметричная петля гистерезиса, которая не демонстрирует насыщения. Величина коэрцитивной силы $H_c = 0.46$ кЭ. При $T = 350$ К форма петли сохраняется, но коэрцитивная сила возрастает до ~ 1.0 кЭ. Далее с повышением температуры петля гистерезиса трансформируется в линейную зависимость, характерную для парамагнитного состояния. Отметим, что измерения полевой зависимости намагниченности разупорядоченного образца GSC-dis при данных температурах обнаружили парамагнитное поведение, что находится в согласии с данными температурных измерений (не показаны на рисунке).

3.4. Теплоемкость и тепловое расширение

Температурные зависимости молярной теплоемкости упорядоченного и разупорядоченного перовскитов $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 8а. Для GSC-ord при $T_M = 358$ К видна особенность, связанная с магнитным переходом. Температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ показаны на рис. 8б. С повышением температуры объем образцов растет, что обусловлено фононным ангармоническим вкладом, однако при $T_M = 260$ и 353 К для GSC-dis и GSC-ord соответственно, имеется излом, связанный с изменением вклада в тепловое расширение. Указанные особенности ярко проявляются на температурной зависимости коэффициента теплового расширения, приведенной на рис. 8в. Особенность при T_M более выражена для образца GSC-ord. Скачок коэффициента теплового расширения и слабая аномалия в теплоемкости при T_M коррелируют с данными магнитных измерений.

4. Обсуждение

В результате частичного замещения ионов Gd^{3+} ионами Sr^{2+} в нестехиометрических по кислороду кобальтатах наряду с вакансиями кислорода возникают дефекты, связанные с процессом зарядовой компенсации. Концентрация таких дефектов зависит от того в подсистеме какого иона они возникают. Если предположить, что такими

дефектами являются ионы переходного элемента (появление ионов Co^{4+}), то их концентрация определяется как $n(\text{Co}^{4+}) = x - 2\delta$ на ф.ед. и при $\delta = x/2$ стремится к нулю. Концентрация таких дефектов должна достигать 0.2 и ~ 0.4 Co^{4+} /ф.ед. в образцах GSC-ord и GSC-dis, соответственно. Ион $\text{Co}^{4+}(3d^5)$ может находиться в трех спиновых состояниях $t_{2g}^3 e_g^2$ (HS, $S=5/2$), $t_{2g}^4 e_g^1$ (IS, $S=3/2$), $t_{2g}^5 e_g^0$ (LS, $S=1/2$), каждое из которых характеризуется неспаренными электронами и, следовательно, обладает магнитным моментом. Степень окисления всех входящих в соединение элементов является нетривиальным вопросом. Данные по рентгеновскому поглощению исследуемых образцов $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ указывают на то, что оксидное состояние ионов кобальта слабо зависит от замещения. Это должно привести к появлению дефектов (дырок) в кислородной подсистеме, число которых $n(\text{O}2p) = 2 - \frac{6-x}{3-\delta}$. В исследуемых составах концентрация кислородных дырок определена как 0.08 и 0.14 на ф.ед. для GSC-ord и GSC-dis, соответственно. Дырка на кислороде ($S = 1/2$) может выступать как самостоятельный магнитный центр или входить в состав магнитных комплексов.

Таким образом, кроме ионов Gd^{3+} источниками магнетизма в системе $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ могут служить ионы Co^{3+} в октаэдрической координации в высокоспиновом или промежуточно спиновом состояниях, ионы Co^{3+} в координации отличной от октаэдрической, дырки в $\text{O}2p$ - состояниях, если зарядовая компенсация происходит в кислородной подрешетке, а также ионы Co^{4+} , если процесс компенсации затрагивает подрешетку переходного элемента. Разделить вклад каждого из них представляется сложной задачей.

В исследуемых кобальтатах при одинаковом уровне замещения ($x = 0.9$) эффекты упорядочения в различных подрешетках приводят к неравноценному возмущению обмена. При этом возможны несколько основных путей влияния упорядочения на магнетизм системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Первый из них сводится к эффекту диамагнитного разбавления в А- подрешетке, когда исключение из обмена части ионов Gd^{3+} приводит к пространственной неоднородности обмена. Поскольку потенциал взаимодействия между ближайшими ионами Gd^{3+} изменяется с расстоянием пропорционально r^{-3} , можно ожидать, что в упорядоченной структуре GSC-ord где магнитоактивные ионы Gd, локализованные в А1- слое, пространственно разделены слоем немагнитных ионов А2(Sr), перекрытие волновых функций будет значительно меньше, чем в случае разупорядоченного образца GSC-dis, в котором ионы Gd и Sr беспорядочно смешены в А-позиции, увеличивая тем самым вероятность перекрытия. Ослабление обменной связи между ионами Gd находит отражение в уменьшении парамагнитной температуры

Кюри Θ_{LT} , определенной из анализа низкотемпературной магнитной восприимчивости. Второй путь предполагает как качественное, так и количественное влияние анионного упорядочения на магнитное состояние ионов В- подрешетки. В количественном плане наиболее заметными оказались отличия магнитного поведения упорядоченного и разупорядоченного составов, а также значения температур замерзания магнитных моментов T_f . Особенно ярко это проявляется вблизи магнитных переходов, где усиление ферромагнитного вклада для состава GSC-ord приводит значительной величине FC намагниченности.

Кислородные вакансии и связанные с ними магнитные состояния ионов Co^{3+} в пирамидальном окружении, выступают в качестве неоднородностей магнитной структуры, в частности существенную роль играют ионы кобальта в бипирамидах [25], которые уже при низких температурах могут быть в промежуточно спиновом или высоко спиновом состояниях [26]. В случае разупорядоченного состава GSC-dis эти неоднородности случайным образом распределены в узлах кристаллической решетки. Признаки неоднородности проявляются в виде размытия хода кривых $M(T)$ вблизи магнитного перехода, ярко выраженные для данного образца. Кривая $M_{ZFC}(T)$ демонстрирует широкий корреляционный максимум, который сдвигается в область меньших температур по сравнению с упорядоченным образцом GSC-ord. Такое поведение намагниченности характерно для систем, в которых существует широкий набор магнитных областей с дисперсией интенсивностей обменных взаимодействий. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных областей, определенная как температура, соответствующая максимуму ZFC- кривой $T_f = 170$ К. Наибольший вклад в намагниченность дают области с эффективной температурой $T_M = 250$ К, полученной по максимуму первой производной зависимости $M_{ZFC}(T)$. Увеличение степени упорядочения анионных вакансий приводит к появлению сильно-коррелированных магнитных областей, внутри которых спины связаны ферромагнитно. Температура замерзания магнитных моментов $T_f = 362$ К, достаточно надежно может быть установлена для образца GSC-ord. Полагая, что величина T_f определяет средний диаметр ферромагнитных кластеров, возрастание T_f в упорядоченном образце свидетельствует об увеличении среднего размера ФМ кластеров.

В результате систематического исследования кристаллической структуры, магнитных и тепловых свойств кобальтитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ установлено следующее. Упорядочение анионных вакансий в большей степени влияет на магнитные свойства системы, приводя к усилению ферромагнетизма (увеличение температуры магнитного перехода и магнитного момента). Тогда как упорядочение в А- подрешетке сводится к

ослаблению антиферромагнитных взаимодействий Gd-Gd. Это связано с тем, что главным взаимодействием в системе является ферромагнитный обмен между ионами Co в В-позиции. На этот обмен упорядочение ионов Gd в А- позиции влияет слабо. В тоже время упорядочение кислородных вакансий и, следовательно, пространственное распределение магнитоактивных ионов Co в пирамидальном окружении играет решающую роль в магнитном состоянии системы на фоне растущего магнитного вклада ионов Co^{3+} в октаэдрическом окружении, вовлеченных в спиновый кроссовер $LS \rightarrow (HS/IS)$. Все физические величины, исследованные в данной работе, показали четко выраженные аномалии при 260 и 360 К для разупорядоченного и упорядоченного образцов, соответственно.

Измерения спектров рентгеновского поглощения указывают на то, что способ зарядовой компенсации в исследуемых кобальтитах сложнее, чем предполагалось ранее по аналогии с манганитами [27] и наряду с изменением электронного состояния кобальта происходит частичное изменение зарядового состояния ионов кислорода. Если предположить, что в соответствии с требованием сохранения локальной электронной нейтральности дырки в $O2p$ - состояниях локализуются вблизи узлов замещения Gd^{3+}/Sr^{2+} , т.е. в плоскостях $[Gd_{0.1}Sr_{0.4}O_{0.5-0.4-\delta}]$, это приводит к появлению корреляции между пространственным распределением Gd^{3+}/Sr^{2+} и $O2p$ кислородных дырок. В случае GSC-dis это распределение носит случайный характер, тогда как для GCS-ord имеет признаки определенного порядка. Кислородная дырка может давать дополнительный вклад в намагниченность как самостоятельный парамагнитный центр или участвовать в обменной связи с магнитными ионами Gd и Co, создавая обменно-связанные магнитные комплексы.

Авторы выражают благодарность Л.А. Соловьеву за предоставление рентгеноструктурных данных и М.С. Платунову за помощь в проведении рентгеноспектральных измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 17-02-00826, 16-02-00507, 18-52-00017 Бел_a), Совета по грантам Президента РФ (СП-1844.2016.1). Рентгеноспектральные измерения были проведены на оборудовании уникальной научной установки (УНУ) Курчатовский источник синхротронного излучения, финансируемой Министерством образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61917X0007).

1. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Еремин, Н.В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
2. M. James, L. Morales, and K. Wallwork, Physica B **199**, 385 (2006).
3. M. James, T. Tedesco, D.J. Cassidy, and R.L. Withers, Mater. Res. Bull. **40**, 990 (2005).
4. I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, B. Raveau, J. Appl. Phys. **112**, 013916 (2012).
5. А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.Ю. Помякушин, Д.В. Шептяков, Письма в ЖЭТФ **88**, 608 (2008).
6. S.N. Vereshchagin, L.A. Solovyov, E.V. Rabchevskii, V.A. Dudnikov, S.G. Ovchinnikov and A.G. Anshits, Chem. Comm. **50**, 6112 (2014).
7. R. Liu, Y. Xuan, Y.Q. Jia, Mater. Chem. Phys. **57**, 81 (1998).
8. L. Mogri, F. Prado, C. Jiménez, A. Caneiro, Solid State Ionics **240**, 19 (2013).
9. Q. Yin, Y.S. Lin, Solid State Ionics **178**, 83 (2007).
10. Z.H. Yang, Y.S. Lin, Solid State Ionics **176**, 89 (2005).
11. В.А. Дудников, С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Н.В. Казак, К.Р. Мичел, Г.С. Патрин, Г.Ю. Юркин, ЖЭТФ **141**, 1 (2012).
12. S.G. Ovchinnikov, Yu.S. Orlov, V.A. Dudnikov, S.N. Vereshchagin, N.S. Perov, JMMM **383**, 162 (2015).
13. R.D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
14. М.С. Платунов, В.А. Дудников, Ю.С. Орлов, Н.В. Казак, Л.А. Соловьёв, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, П.В. Дороватовский, С.Н. Верещагин, К.А. Шайхутдинов, С.Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 214 (2016).
15. Ю.С. Орлов, В.А. Дудников, М.В. Горев, С.Н. Верещагин, Л.А. Соловьёв, С.Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **103**, 689 (2016).
16. J.W. Visser, J. Appl. Crystallogr. **2**, 89 (1969).
17. H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969).
18. L.A. Solovyov, J. Appl. Crystallogr. **37**, 743 (2004).
19. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, E. Mitberg, Mater. Res. Bull. **40**, 257 (2005).
20. O. Haas, R. Struis, J. M. Mc Breen, J. Sol. St. Chem. **177**, 1000 (2004).
21. G. Thornton, I.W. Owen, G.P. Diakun, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 417 (1991).
22. M.G. Kim, Y.S. Im, E.J. Oh, K.H. Kim, C.H. Yo, Physica B **229**, 338 (1997).
23. В.А. Дудников, Д.А. Великанов, Н.В. Казак, С.Р. Michel, J. Bartolome, A. Aгаузо, С.Г. Овчинников, Г.С. Патрин, ФТТ **54**, 74 (2012).

24. N.B. Ivanova, J. Bartolomé, A. Figueroa, J. Blasco, A. Arauzo, M.S. Platonov, V.V. Rudenko and N.V. Kazak, *Solid State Phenomena* **168-169**, 501 (2011).
25. Т.Н. Васильчикова, Т.Г. Кузьмова, А.А. Каменев, А.Р. Кауль, А.Н. Васильев, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 38 (2013).
26. Z. Hu, Hua Wu, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C.T. Chen, and L.H. Tjeng, *Phys. Rev. Letters* **92**, 207402 (2004).
27. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).

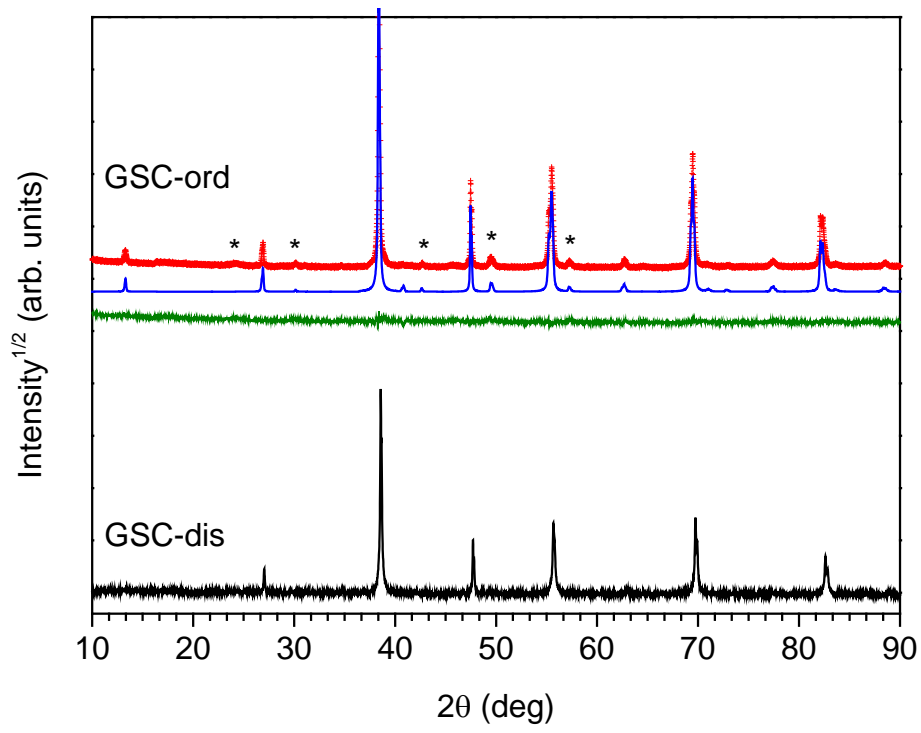


Рис. 1.

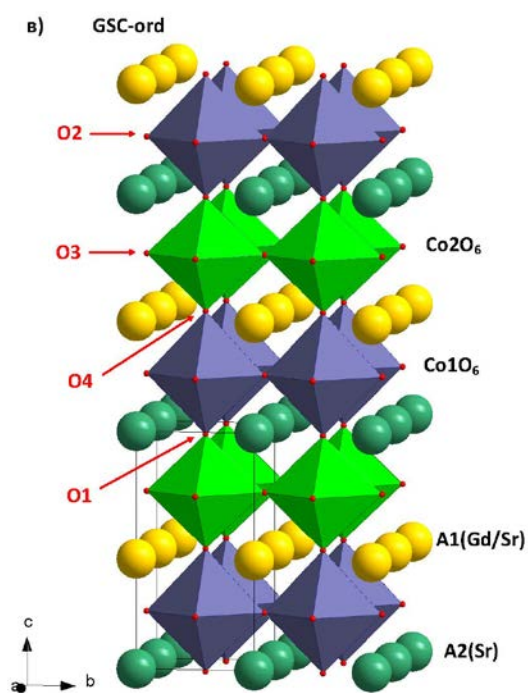
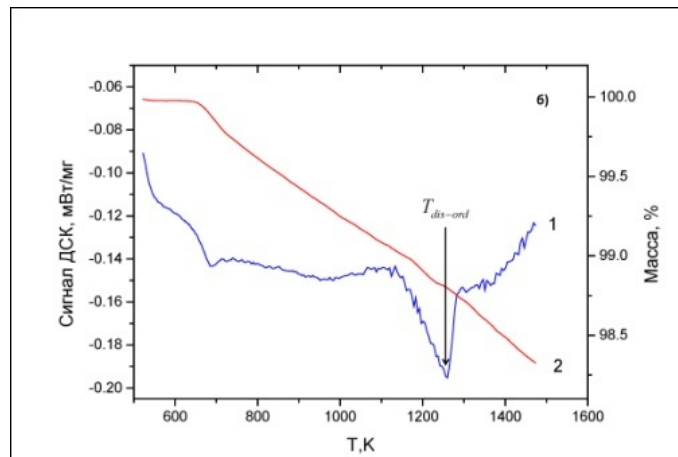
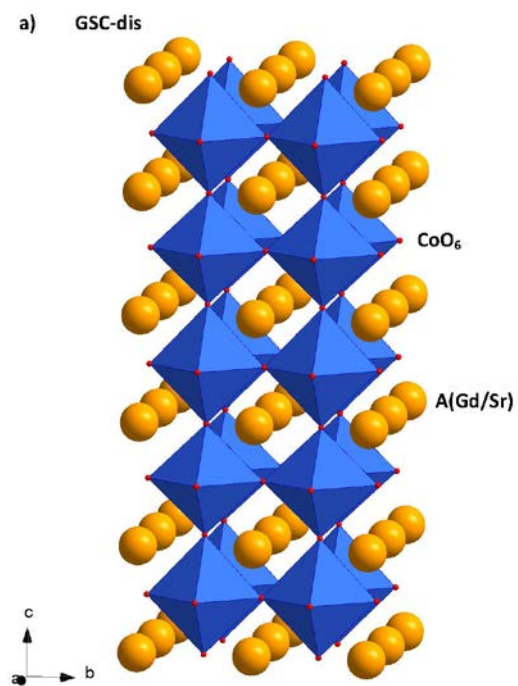


Рис. 2.

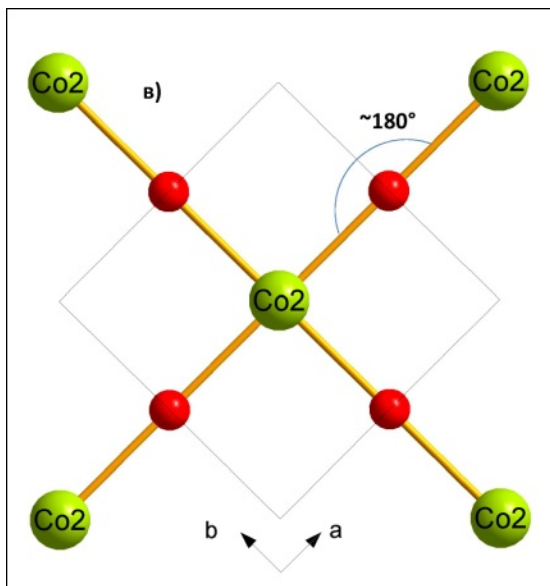
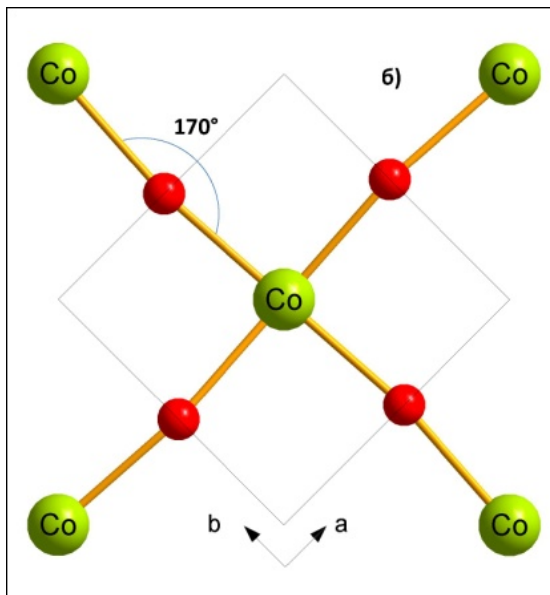
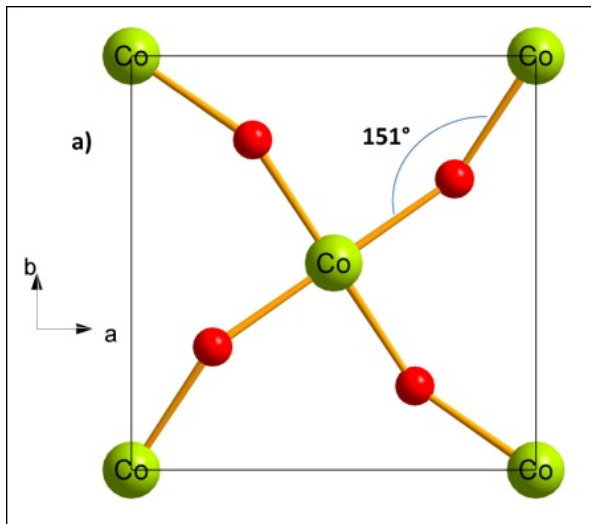


Рис. 3.

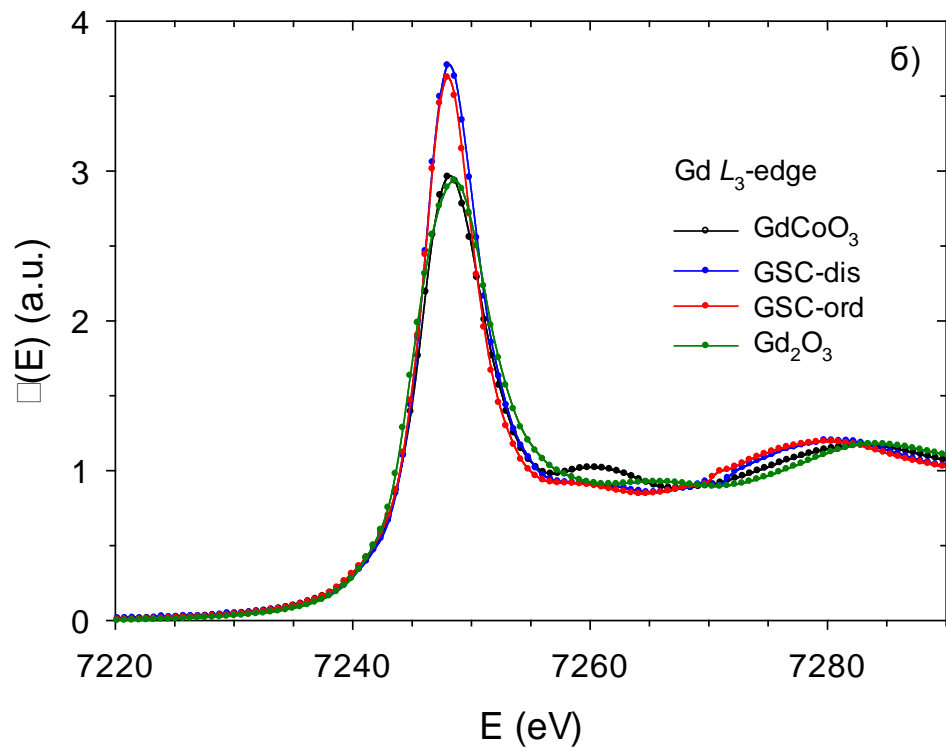
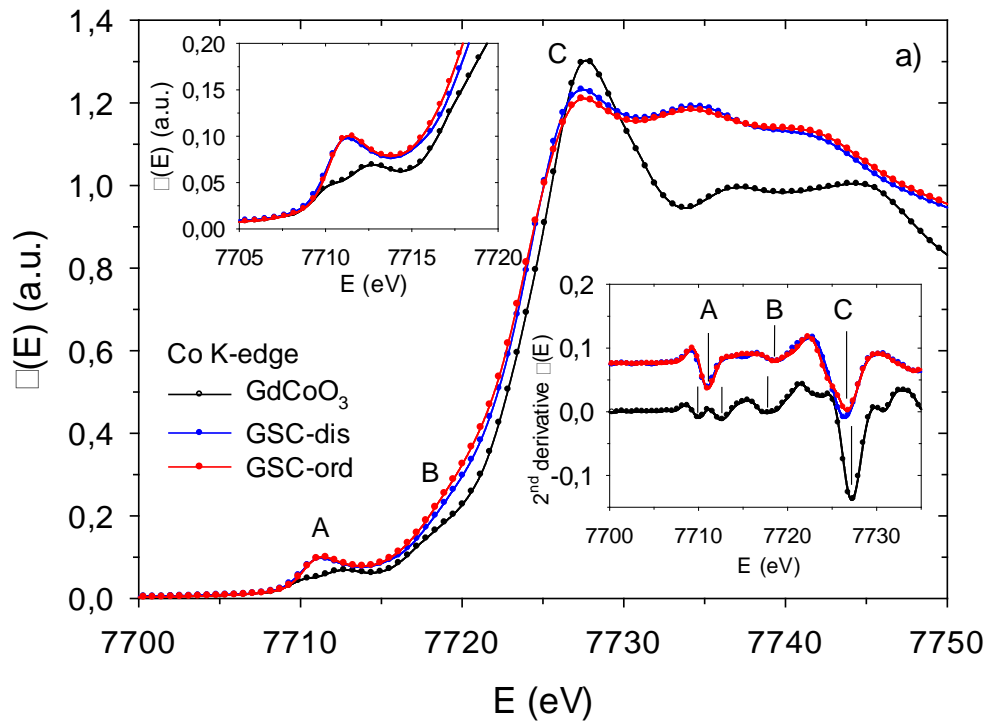


Рис. 4.

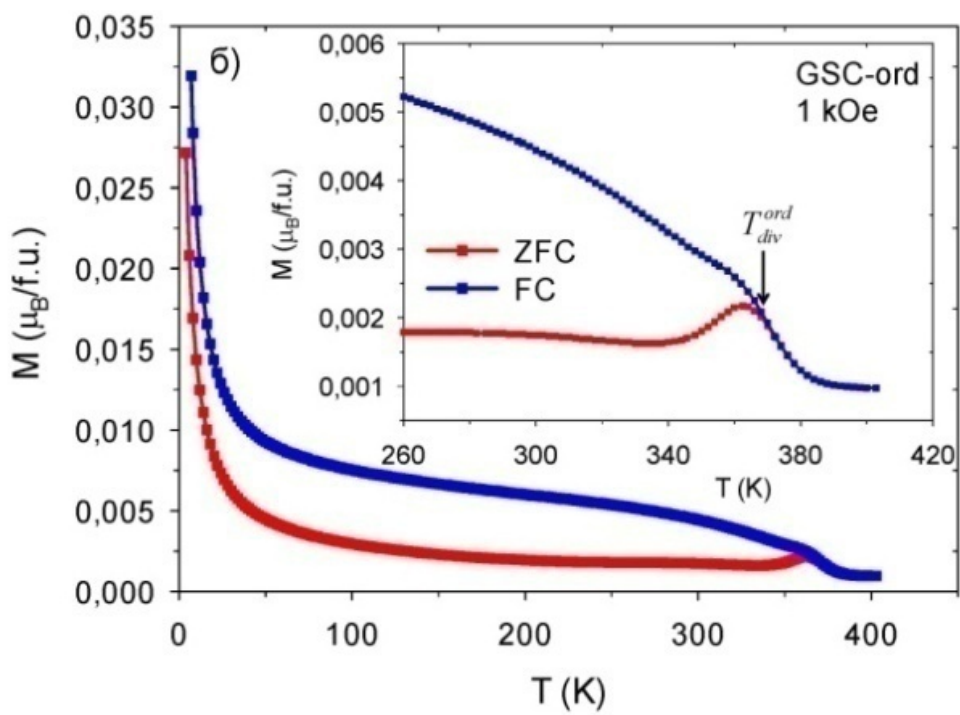
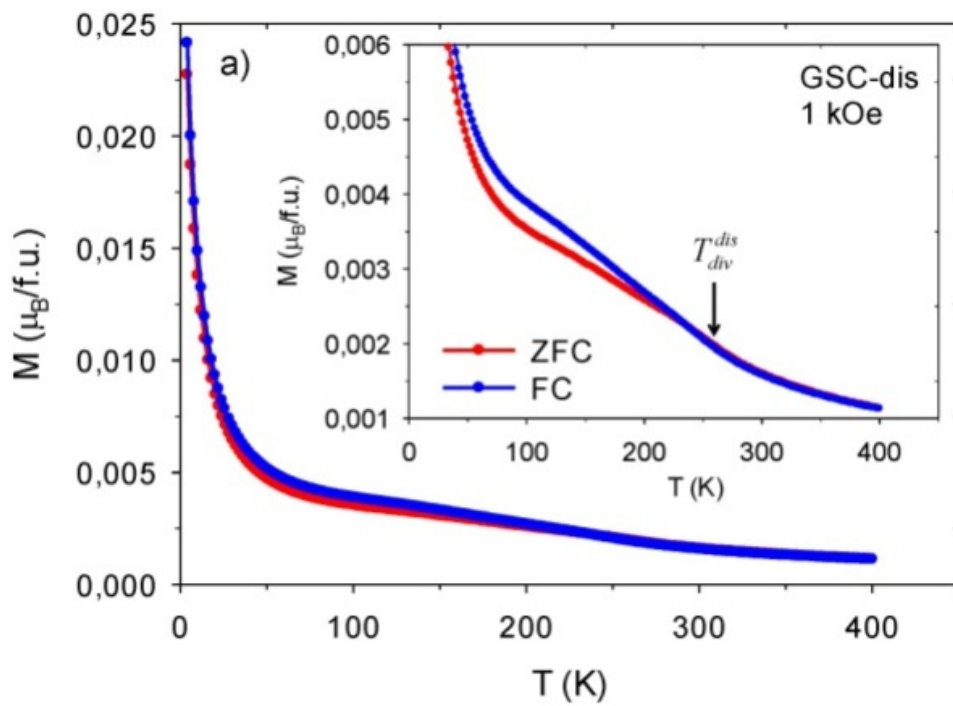


Рис. 5.

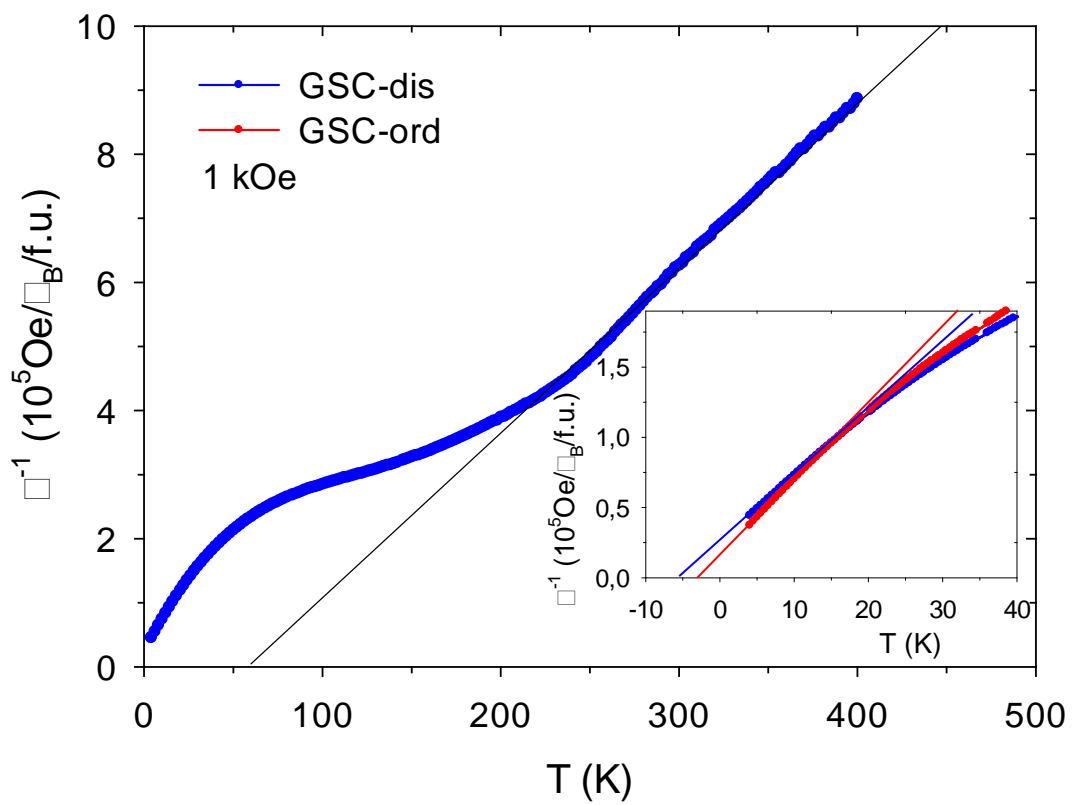


Рис. 6.

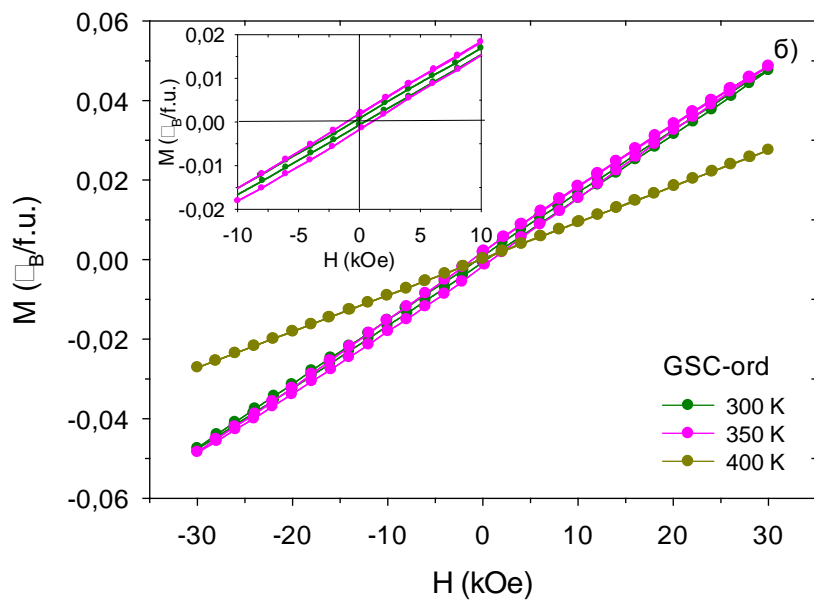
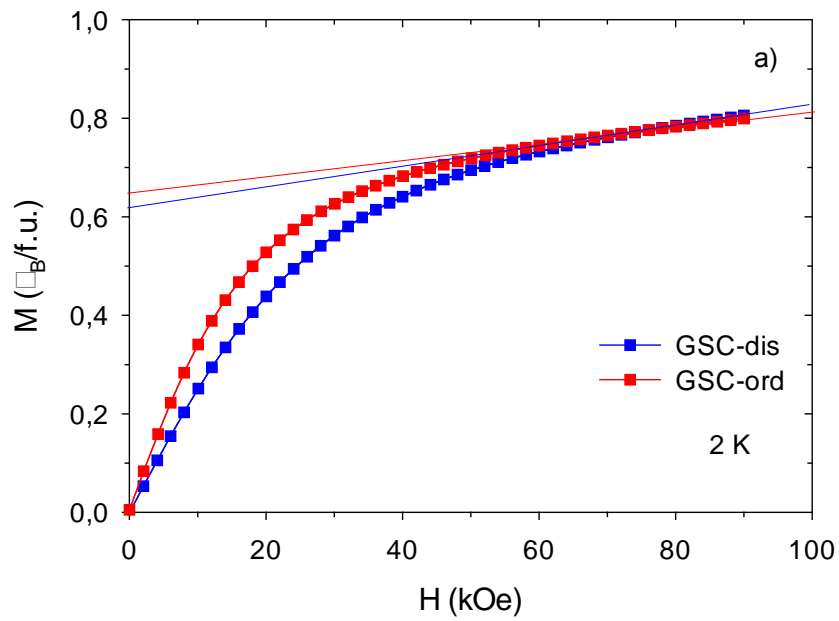


Рис. 7.

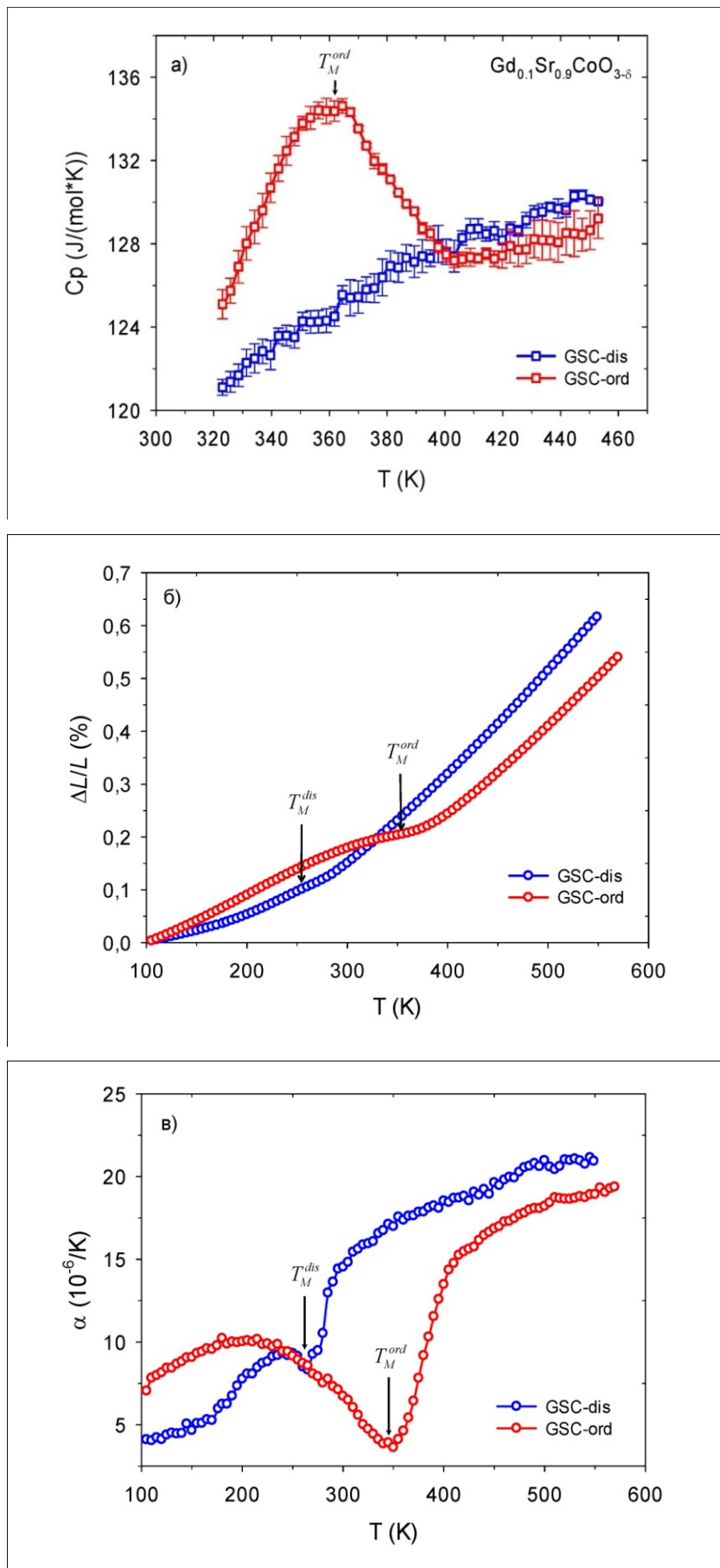


Рис. 8.

Рис. 1. Экспериментальная (красная), расчетная (синяя) и разностная (зеленая) рентгенограммы упорядоченного $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}$ и экспериментальная рентгенограмма (черная) разупорядоченного $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.74}$ составов. Сверхструктурные рефлексы тетрагонального перовскита показаны звездочкой.

Рис. 2. Кристаллическая структура перовскитов: а) $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.74}$ с разупорядоченным распределением атомов Gd/Sr по А- позициям (GSC-dis) и в) $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}$ с упорядоченным распределением (GSC-ord). Для тетрагональной структуры неэквивалентные позиции кобальта Co1 и Co2 показаны фиолетовым и зеленым октаэдрами, соответственно. Красным цветом показаны неэквивалентные позиции кислорода, среди которых позиции O3 и O4 соответствуют преимущественной локализации кислородных вакансий. б) ДСК (1) и ТГ (2) кривые для образца $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Co_{3-\delta}$. Условия: Динамическая атмосфера 20% O_2 -Ar, навеска 27 мг, платиновый тигель с перфорированной крышкой, скорость нагрева $\beta = 10^\circ/\text{мин}$.

Рис. 3. Влияние эффектов замещения и упорядочения на величину угла связи Co-O-Co в *ab*- плоскости для а) $GdCoO_3$, б) GSC-dis и в) GSC-ord.

Рис. 4. XANES спектры образцов $GdCoO_3$, $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$, измеренные на *K*- крае Co (а) и *L*₃- крае Gd (б). Верхняя вставка: предкраевая особенность в увеличенном масштабе. Нижняя вставка: вторая производная XANES спектра.

Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности перовскитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ в режимах ZFC и FC, $H = 1$ кЭ. Стрелками показаны температуры особенностей ZFC и FC кривых намагниченностей.

Рис. 6. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости GSC-dis образца. На вставке: низкотемпературная часть магнитной восприимчивости GSC-ord и GSC-dis. Прямые линии – аппроксимация законом Кюри-Вейсса.

Рис. 7. а) Кривые намагничивания $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ образцов при $T = 2$ К, б) кривые намагничивания упорядоченного образца GSC-ord в области магнитного перехода. На вставке представлены петли гистерезиса намагниченности при $T = 300$ и 350 К.

Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости (а), теплового расширения (б) и коэффициента теплового расширения (в) упорядоченного и разупорядоченного перовскитов $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки кобальтитов.

	Sp.gr.	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
GdCoO ₃	Pbnm (62) orthorhombic	5.2259	5.391	7.4556	210.05
Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.74} (dis)	Pm-3m (221) cubic	3.8462			56.898
Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.65} (ord)	P4mm(99) tetragonal	3.8428		7.7203	114.001

Таблица 2. Координаты атомов, параметр изотропного смещения U и числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций (S.O.F.) и для катионно-упорядоченного перовскита Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.65}.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{Å}^2)$	S.O.F.
Sr1	0	0.0	0.46321	0.0118	0.4
Gd1	0	0.0	0.51164	0.0118	0.1
Sr2	0	0.0	0.00000	0.0152	0.5
Co1	0.5	0.5	0.24670	0.0069	0.5
Co2	0.5	0.5	0.72886	0.0130	0.5
O1	0.5	0.5	-0.02969	0.0287	0.5
O2	0.5	0.0	0.22167	0.0241	1.0
O3	0.5	0.0	0.72761	0.0189	0.6376
O4	0.5	0.5	0.48831	0.0850	0.4224

Таблица 3. Выделенные и средние межионные расстояния (Å), а также угол связи (град.) в перовскитах GdCoO₃ и Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-δ}.

GdCoO ₃		Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.65} (ord)				Gd _{0.1} Sr _{0.9} CoO _{2.74} (dis)	
Co-O1	2x1.9193	Co1-O1	1x2.1338	Co2-O1	1x1.8641	Co-O	6x1.9246
Co-O2	2x1.9357	Co1-O4	1x1.8653	Co2-O4	1x1.8571		
	2x1.9422	Co1-O2	4x1.9311	Co2-O3	4x1.9214		
<Co-O>	1.9324	1.9275				1.9246	
Co-Co	4x3.7541	4x3.8428				3.8336	
(<i>ab</i> -plane)							
Co-Co	2x3.7278	1x3.7224				3.8336	
(<i>c</i> -axis)		1x3.9979					
<Co-Co>	3.7453	3.8485				3.8336	
Co-O-Co	151°	169°		179°		170°	
(<i>ab</i> -plane)							
Co-O-Co	152°	180°				170°	
(<i>c</i> -axis)							
<Gd-O>	2.6857	<Gd1/Sr1-O>	2.6916	<Sr2-O>	2.7162	<Gd/Sr-O>	2.7136

Таблица 4. Энергии электронных переходов (эВ), определенные из XANES спектров кобальтитов GdCoO_3 и $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$.

	GdCoO_3	$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$
A	7709.9 7712.5	7711.1
B	7717.8	7718.7
C	7727.4	7726.6

Таблица 5. Магнитные параметры замещенных кобальтитов $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$.

	μ_{eff}^{exp} ($\mu_B/\text{ф.ед.}$)	μ_{eff}^{extra} ($\mu_B/\text{ф.ед.}$)	Θ_{LT} (K)	T_N, T_f (K)	M_r ($\mu_B/\text{ф.ед.}$)	χ ($\mu_B/\text{ф.ед./Э}$)
GdCoO_3	7.33		-6.34	3.05	5.80	$11.65 \cdot 10^{-6}$
$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.74}\text{-dis}$	3.09	1.80	-5.33	250	0.62	$2.08 \cdot 10^{-6}$
$\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.65}\text{-ord}$	2.88	1.41	-2.97	362	0.65	$1.66 \cdot 10^{-6}$