

УДК 536.424

Член-корреспондент И. О. ТРОЯНЧУК<sup>1</sup>, А. Н. ЧОБОТ<sup>1</sup>, О. С. МАНТЫЦКАЯ<sup>1</sup>, Н. В. ТЕРЕШКО<sup>1</sup>,  
Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ<sup>1</sup>, В. М. ДОБРЯНСКИЙ<sup>2</sup>, Г. М. ЧОБОТ<sup>2</sup>, А. В. НИКИТИН<sup>1</sup>

### КОЛОССАЛЬНЫЙ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КОБАЛЬТИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

troyan@physics.by; a.n.chobot@tut.by; mantytskaja1@rambler.ru; tereshko@physics.by; lobanov@physics.by;  
shyrik\_n@tut.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь  
dobryanval@mail.ru; chobot@batu.edu.by

Проведены исследования магнитных свойств кобальтита  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{3-x}$  в зависимости от содержания кислорода. Показано, что уменьшение содержания кислорода ведет к уменьшению спонтанной намагниченности, метамгнитному поведению и резкому увеличению магниторезистивного эффекта. Метамагнетизм и магниторезистивный эффект обусловлены переходом из антиферромагнетного в ферромагнетное состояние во внешнем магнитном поле. Предполагается, что диэлектрическая антиферромагнитная фаза содержит ионы кобальта в смешанном высокоспиновом/низкоспиновом состоянии, а проводящая ферромагнитная фаза – в промежуточном спиновом состоянии.

*Ключевые слова:* кобальтиты, магнитоупорядоченные материалы, твердофазные реакции, магнитосопротивление.

I. O. TROYANCHUK, A. N. CHOBOT, O. S. MANTYTSKAYA, N. V. TERESHKO, L. S. LOBANOVSKY,  
V. M. DOBRYANSKY, G. M. CHOBOT, A. V. NIKITIN

### COLOSSAL MAGNETORESISTIVE EFFECT IN THE COBALTITES WITH PEROVSKITE STRUCTURE

<sup>1</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

troyan@physics.by; a.n.chobot@tut.by; mantytskaja1@rambler.ru; tereshko@physics.by;  
lobanov@physics.by; shyrik\_n@tut.by

<sup>2</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus  
dobryanval@mail.ru; chobot@batu.edu.by

The magnetic and magnetotransport properties of the  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{3-x}$  cobaltites have been studied as a function of oxygen content. It is shown that the decrease in the oxygen content leads to strong enhancement of the magnetoresistance and the metamagnetic behavior. It is suggested that the colossal magnetoresistance results from the spin state transition induced by an external magnetic field.

*Keywords:* cobaltites, magnetically ordered materials, solid state reactions, magnetoresistance.

**Введение.** Кобальтиты редкоземельных металлов являются материалами, перспективными для различных технических применений [1].  $\text{LaCoO}_3$  при температурах ниже 40 К является диамагнитным диэлектриком [1–3]. В интервале температур 40–100 К в нем происходит фазовый переход в парамагнитное состояние вследствие возбуждения части ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового состояния в высокоспиновое. При температуре выше 500 К в нем реализуется металлическое состояние. Известно, что металлическое состояние можно получить также замещением ионов лантана на щелочноземельные ионы [1–5]. В системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  вблизи  $x \approx 0,2$  происходит формирование металлического ферромагнитного состояния, тогда как при меньших концентрациях стронция реализуется состояние типа кластерного спинового стекла [4]. Иначе происходит образование металлического ферромагнитного состояния в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  [5]. В этой системе спиновое стекло при  $x > 0,16$  сменяется на диэлектрическое антиферромагнитное состояние, которое через двухфазную область постепенно переходит в металлическое ферромагнитное

состояние ( $x_c \sim 0,22$ ). Установлено, что  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$  проявляет довольно большой магниторезистивный эффект при низких температурах [6; 7]. Однако в  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  магниторезистивный эффект при низких температурах крайне мал [8]. В отличие от манганитов, кобальтиты не проявляют большого магниторезистивного эффекта вблизи точки Кюри [6–8]. В работах [9–11] показано, что уменьшение содержания кислорода в кобальтитах  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$  ведет к стабилизации антиферромагнитного состояния  $G$ -типа (шахматный порядок магнитных моментов).

Целью настоящей работы является установление механизма формирования магнитотранспортных свойств в кобальтитах, легированных барием.

**Экспериментальная часть.** Поликристаллический образец  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{3-x}$  был получен методом твердофазных реакций из реактивов высокой чистоты  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Предварительный синтез проведен при  $1000^\circ\text{C}$ , а окончательный – при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, после чего образец охлаждался со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  до комнатной температуры. Затем образец был разделен на две части, одна из которых отжигалась на воздухе в течение трех суток при температуре  $650^\circ\text{C}$ , а другая – при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Термогравиметрический анализ показал, что примерное содержание кислорода в образце, отожженном при  $350^\circ\text{C}$ , составляет 2,9, а в образце, отожженном при  $650^\circ\text{C}$ , – 2,8. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил следов посторонних фаз. Уточнение кристаллической структуры проведено по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях до 14 Тл выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

**Результаты и их обсуждение.** Рентгеноструктурные исследования показали, что все составы серии  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{3-x}$  кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются кубической элементарной ячейкой (пространственная группа  $\text{Pm}\text{-}3\text{m}$ ). С увеличением концентрации вакансий кислорода наблюдалось незначительное увеличение объема элементарной ячейки.

Температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом внешнем магнитном поле (рис. 1), свидетельствуют о разном типе основного магнитного состояния окисленного и восстановленного образцов. В окисленном образце кривая FC (образец охлаждался при приложении магнитного поля) имеет вид, характерный для ферромагнитного состояния, и намагниченность увеличивается при понижении температуры. Точка Кюри близка к 145 К. Увеличение ZFC (образец охлаждался в нулевом магнитном поле) намагниченности с ростом температуры можно связать с большой магнитной анизотропией, что проявляется в области низких температур. Кривые ZFC- и FC-намагниченности восстановленного образца имеют ярко выраженный максимум при 120 К, что может быть обусловлено сменой типа магнитного состояния при понижении температуры. В этом случае при высоких температурах доминируют ферромагнитные взаимодействия, тогда как при низких температурах – антиферромагнитные.

На рис. 2 представлены полевые зависимости намагниченности. При 5 К полевая зависимость намагниченности окисленного образца типична для ферромагнетика с большой

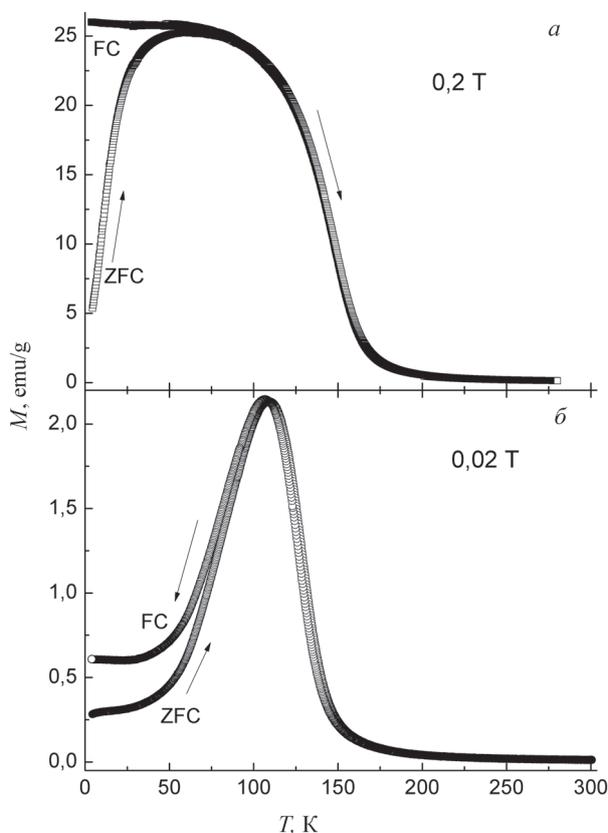


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности составов  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,9}$  (а) и  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$  (б) в зависимости от температуры

величиной магнитной анизотропии, так как коэрцитивная сила близка к 0,3 Тл. Спонтанная намагниченность составляет  $1,75 \mu_B/\text{Co}$ . Коэрцитивная сила резко уменьшается с повышением температуры. Следует отметить, что намагниченность в поле 14 Тл при 40 К больше, чем при 5 К. Это может быть связано с наличием в образце антиферромагнитных кластеров, которые переходят в ферромагнитное состояние во внешнем магнитном поле. Принципиально другое поведение показывают кривые намагниченности восстановленного образца. Спонтанная намагниченность при 5 К очень мала, она не превышает  $0,1 \mu_B/\text{Co}$ , причем в высоких полях наблюдался полевой гистерезис, который связан с размытым по полю фазовым превращением. Это превращение можно приписать переходу из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную. Гистерезис в больших полях резко возрастает при 40 К, тогда как коэрцитивная сила сильно уменьшается от 0,65 Тл (4 К) до 0,1 Тл (40 К). Спонтанная намагниченность возрастает до  $0,6 \mu_B/\text{Co}$  при 120 К, но при этом полевой гистерезис практически исчезает.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электросопротивления, измеренные при понижении температуры в поле и без поля. Для окисленного образца поведение электросопротивления в отсутствие поля во всем измеренном температурном интервале соответствует поведению электросопротивления полупроводников. Однако в поле 14 Тл в интервале от 300 до 140 К наблюдается металлический тип проводимости. Ниже 140 К сопротивление начинает возрастать. Магнитосопротивление возрастает с понижением температуры и достигает почти 50 % при гелиевых температурах. Электросопротивление восстановленного образца очень слабо меняется в интервале температур 140–300 К. Однако при понижении температуры в интервале 5–140 К оно резко увеличивается на три порядка. Сопротивление образца, охлажденного в поле, в 12 раз меньше, чем сопротивление образца, охлажденного без поля.

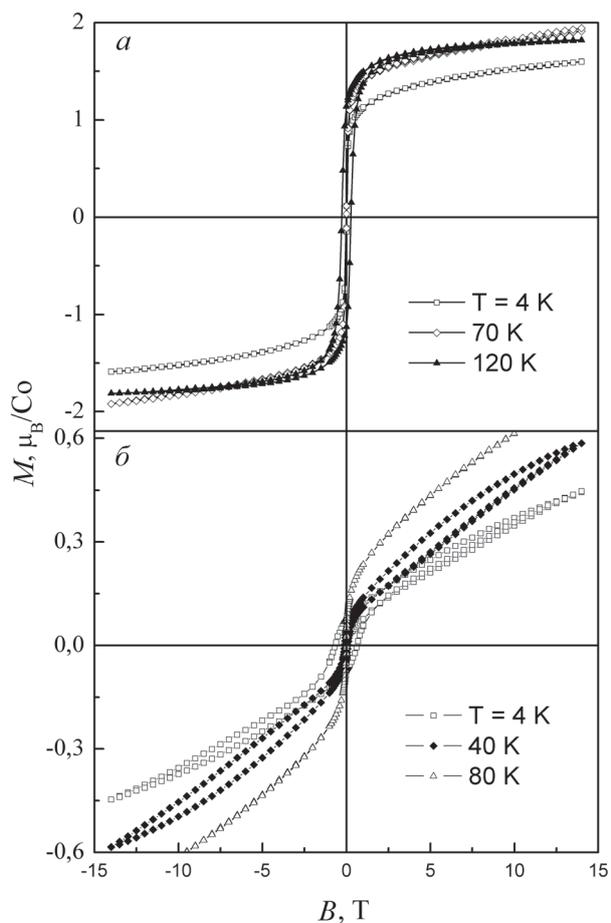


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности составов  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,9}$  (а) и  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$  (б)

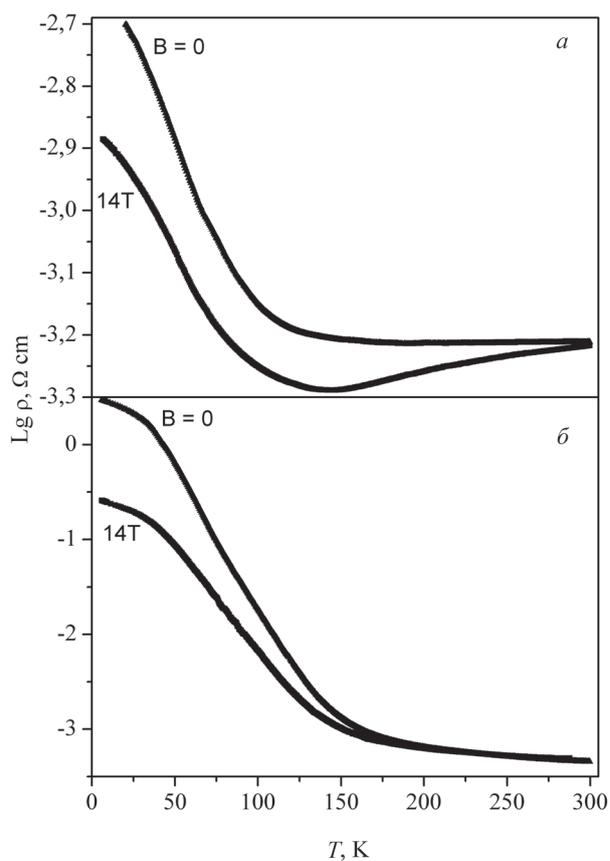


Рис. 3. Зависимости сопротивления от температуры для составов  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,9}$  (а) и  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$  (б)

На рис. 4 представлены полевые зависимости магнитосопротивления восстановленного образца после охлаждения без поля. При низких температурах магнитосопротивление максимально, причем наблюдался большой гистерезис по полю. Это соответствует результатам магнитных измерений (рис. 2). При повышении температуры полевой гистерезис исчезал и магнитосопротивление плавно уменьшалось.

При температуре, соответствующей максимуму намагниченности, аномалий не наблюдалось.

Значение спонтанной намагниченности окисленного образца несколько ниже, чем в случае промежуточного спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 1; t_{2g}e_g^1$ ) и  $\text{Co}^{4+}$  ( $S = 3/2; t_{2g}e_g^1$ ). По-видимому, это обусловлено незначительным содержанием антиферромагнитной фазы, что согласуется с результатами магнитных измерений (рис. 1 и рис. 2). Действительно, магнитная анизотропия при низких температурах резко возрастает, а намагниченность в больших полях несколько увеличивается с ростом температуры. В восстановленном образце эти явления выражены намного ярче (рис. 1 и рис. 2). При понижении температуры происходит постепенная стабилизация антиферромагнитной фазы и дестабилизация ферромагнитной фазы. При низкой температуре гистерезис в больших полях соответствует размытому по полю метамагнитному переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное. Магнитное упорядочение в обоих образцах сопровождается возрастанием сопротивления (рис. 3). По-видимому, это обусловлено тем, что антиферромагнитная и ферромагнитная фазы начинают появляться приблизительно при одной и той же температуре. При этом ферромагнитная фаза слабо влияет на проводимость, тогда как антиферромагнитная фаза является диэлектрической. Это может наблюдаться в случае, когда фазы содержат ионы кобальта в различном спиновом состоянии. Антиферромагнитная фаза в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$  имеет несколько больший объем элементарной ячейки, чем ферромагнитная фаза [9]. Понижение температуры приводило к росту объема ячейки [9]. Антиферромагнитная фаза в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$  под давлением переходит в ферромагнитную [10]. Поэтому было предположено, что ферромагнитной фазе соответствует промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, а антиферромагнитной – смешанное высоко/низкоспиновое состояние [10; 11]. Внешнее магнитное поле вызывает переход из диэлектрической антиферромагнитной фазы в проводящую ферромагнитную фазу (рис. 2). Это фазовое превращение приводит к колоссальному магниторезистивному эффекту при низких температурах.

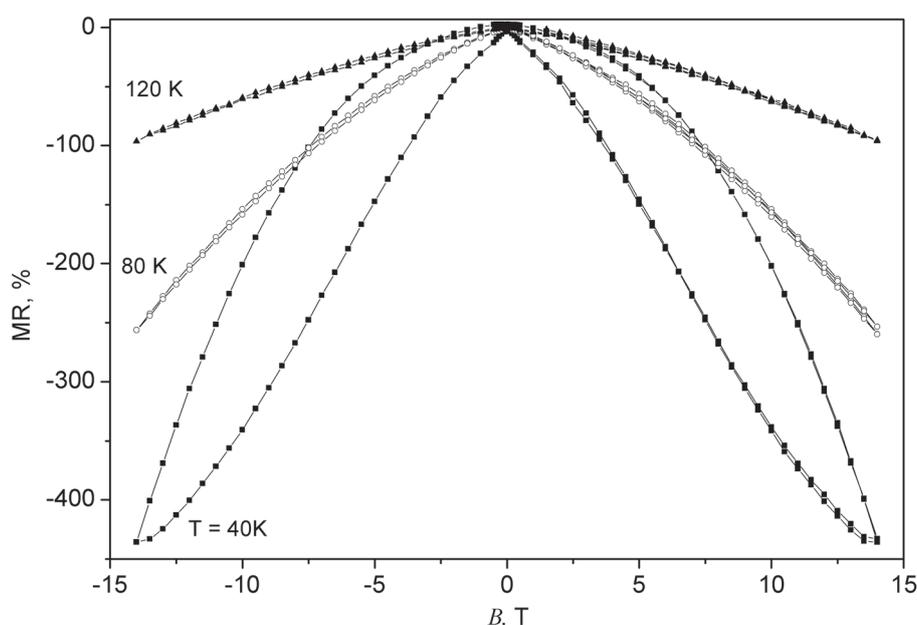


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления от поля для состава  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$

**Заключение.** В результате исследования магнитных свойств кобальтита  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{3-x}$  в зависимости от содержания кислорода показано, что уменьшение содержания кислорода приводит к смене ферромагнитного проводящего состояния на антиферромагнитное диэлектрическое. В  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$  при температуре выше 140 К доминирует ферромагнитное взаимодействие. При более низкой температуре сильнее становится антиферромагнитное взаимодействие. Низкотемпературная фаза проявляет метамагнетизм, обусловленный переходом во внешнем поле антиферромагнетик–ферромагнетик. Антиферромагнитная фаза является диэлектрической, тогда как ферромагнитная – проводящей. Большое магнитосопротивление, выявленное при низких температурах в  $\text{La}_{0,45}\text{Ba}_{0,55}\text{CoO}_{2,8}$ , обусловлено переходом антиферромагнитной фазы в ферромагнитную. Предполагается, что ферромагнитной фазе соответствует промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, тогда как антиферромагнитной – смешанное высокоспиновое/низкоспиновое состояние.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф14Р-040).

### Список использованной литературы

1. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтитах / Н. Б. Иванова [и др.] // УФН. – 2009. – Т. 179, № 8. – С. 837–876.
2. Spin state transition in  $\text{LaCoO}_3$  studies using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism / M. W. Haverkort [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 176405.
3. Temperature- and pressure-driven spin-state transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / D. P. Kozlenko [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 064422.
4. Wu, J. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / J. Wu, C. Leighton // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 174408.
5. Possible link of a structurally driven spin flip transition and the insulator-metal transition in perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_3$  / P. Tong [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – P. 156407.
6. Fauth, F. Intermediate spin state of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Co}^{4+}$  ions in  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$  evidenced by Jahn-Teller distortions / F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 65. – P. 060401(R).
7. Nakajima, T. New A-site ordered perovskite cobaltite  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$ : synthesis, structure, physical property and cation order-disorder effect / T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda // J. of the Physical Society of Japan. – 2005. – Vol. 74, N 5. – P. 1572.
8. Фазовые превращения и магнитотранспортные свойства системы  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  / И. О. Троянчук [и др.] // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139, вып. 5. – С. 957–968.
9. The ferromagnetic and antiferromagnetic phases in anion deficient  $\text{La}_{0,5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-d}$  cobaltites / I. O. Troyanchuk [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 013916.
10. Pressure induced antiferromagnet-ferromagnet transition in  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$  cobaltite / I. O. Troyanchuk [et al.] // Eur. Phys. J. B. – 2013. – Vol. 86. – P. 435.
11. Magnetic and structural phase transitions in  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.3$ ) cobaltites / D. V. Karpinsky [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25. – P. 316004.

Поступило в редакцию 22.06.2015