

# Влияние допирования стронцием и барием на магнитное состояние и электропроводность $GdCoO_3$

© Н.Б. Иванова<sup>\*,\*\*</sup>, Н.В. Казак<sup>\*</sup>, С.Р. Michel<sup>\*\*\*</sup>, А.Д. Балаев<sup>\*</sup>, С.Г. Овчинников<sup>\*,\*\*\*\*</sup>,  
А.Д. Васильев<sup>\*</sup>, Н.В. Булина<sup>\*</sup>, Е.Б. Панченко<sup>\*</sup>

\* Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036 Красноярск, Россия

\*\* Политехнический институт, Сибирский Федеральный Университет,  
660074 ул. ак. Киренского 26, Красноярск, Россия

\*\*\* Departamento de Fisica, C.U.C.E.I., Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino Garcia Barragan 1421,  
44430 Guadalajara, Jalisco, Mexico

\*\*\*\* Институт естественных и гуманитарных наук, Сибирский Федеральный Университет.  
660049 пр. Свободный 41, Красноярск, Россия

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2006 г.)

Проведено комплексное исследование магнитных и электрических свойств поликристаллических кобальт-оксидных соединений  $GdCoO_3$ ,  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ ,  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ . В недопированном  $GdCoO_3$  наблюдается низкая проводимость, магнитный момент  $7.4 \mu_B$  на молекулу меньше теоретического значения для иона  $Gd^{3+}$ , асимптотическая температура Кюри составляет  $-6$  К. Допирование  $GdCoO_3$  барием и стронцием при замещении 10 at.% Gd приводит к увеличению проводимости и магнитным переходам при  $T = 300$  К для  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  и  $T = 170$  К для  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ . Аномалии намагниченности указывают на образование магнитных кластеров. Поведение электропроводности при высоких температурах соответствует переменной энергии активации. При низких температурах имеет место моттовская прыжковая проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН „Сильные электронные корреляции“ и Российского фонда содействия отечественной науке.

PACS: 72.80.Ga, 75.25.+z, 71.30.+h

## 1. Введение

Кобальт-оксидные соединения на основе  $LaCoO_3$  уже более полувека привлекают к себе внимание исследователей как материалы с разнообразными и уникальными физическими свойствами, среди которых выделяются значительное магнитосопротивление [1], аномальное поведение магнитной восприимчивости [2,3], термоэдс [4–6], тепловое расширение кристаллической решетки [7], а также переходы металл–диэлектрик [8–10]. Многообразие нетривиальных физических эффектов проявляется в соединениях этого ряда при изо- и иновалентном замещении редкоземельного элемента [11–15].

В последнее время рост интереса к оксидам кобальта обусловлен также перспективами их практического применения. Соединения на основе  $LnCoO_3$ , где Ln — лантан (La) или лантаноид (Y, Sm, Gd, Ho и т.д.), могут быть использованы в качестве элементов твердотельных источников питания (SOFCs) [16], гетерогенных катализаторов, кислородных мембран и газовых сенсоров [12]. Значительная термоэдс, наблюдаемая в кобальтитах редкоземельных металлов, позволяет рассматривать их как альтернативу традиционным полупроводниковым термоэлектрическим материалам [17]. Наличие новых спиновых и орбитальных степеней свободы по сравнению с обычными полупроводниками предполагает более широкий спектр применения РЗМ-кобальтитов в полупроводниковой электронике и спинтронике.

С точки зрения фундаментальной физики соединения на основе  $LaCoO_3$  являются модельными материалами для выяснения роли сильных электронных корреляций, гибридизации, зарядового и орбитального упорядочения в формировании электронных состояний. Несмотря на полувековую историю изучения кобальт-оксидных соединений, вопросы о природе и степени устойчивости как основного, так и вышележащих электронных состояний и в настоящее время остаются предметом дискуссий.

Обычно электронное состояние иона переходного металла является фиксированным, т.е. полное квантовое число  $J$ , а также число электронов на  $3d$ -орбиталях имеют определенные значения. В рассматриваемых оксидах ион кобальта может иметь не только различную валентность, но и различные спиновые состояния при фиксированной валентности. Во многих случаях спиновое состояние иона кобальта изменяется с температурой. Этот переход сопровождается изменением транспортных и магнитных свойств. Природа ионного состояния и его влияние на физические свойства — основная проблема при изучении оксидов кобальта, связанная с существованием низко-, высоко- и среднеспинового состояний.

В изолированном  $CoO_6$ -октаэдре благодаря влиянию кристаллического поля  $3d$ -орбитали расщепляются на два  $e_g$ - и три  $t_{2g}$ -вырожденных уровня, расщепление равно  $10Dq$ . В  $3d$ -оболочке иона находится шесть (пять) электронов для  $Co^{3+}$  ( $Co^{4+}$ ). По правилу Хунда пред-

почтительна электронная конфигурация  $t_{2g}^4 e_g^2$  со спином  $S = 2$  для  $\text{Co}^{3+}$  и  $t_{2g}^3 e_g^2$  со спином  $S = 5/2$  для  $\text{Co}^{4+}$ . Хундовская энергия  $J_H$  и расщепление в кристаллическом поле  $10Dq$  конкурируют между собой. Когда не преобладает ни одна из энергий, то могут быть возможными конфигурации  $t_{2g}^5 e_g^1$  со спином  $S = 1$  и  $t_{2g}^4 e_g^1$  со спином  $S = 3/2$  для  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  соответственно. Электронные состояния иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}^{4+}$ ) с электронными конфигурациями  $t_{2g}^6 e_g^0$  ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ),  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) и  $t_{2g}^5 e_g^1$  ( $t_{2g}^4 e_g^1$ ) называют соответственно низкоспиновым ( $LS$ ), высокоспиновым ( $HS$ ) и среднеспиновым ( $IS$ ) состояниями. Именно конкуренция между  $LS$ -,  $HS$ - и  $IS$ -состояниями приводит к уникальным транспортным и магнитным свойствам  $\text{LaCoO}_3$  и родственных ему соединений.

Известно, что соединение  $\text{LaCoO}_3$  при низких температурах ( $T < 100$  К) является немагнитным изолятором с ионами кобальта в  $LS$ -состоянии. В большом количестве экспериментальных работ, например, таких как изучение рассеяния поляризованных нейтронов [18] и сдвига Найта [19], показано, что выше 100 К происходит изменение спинового состояния иона  $\text{Co}^{3+}$ , однако его характер до сих пор окончательно не установлен. Согласно диаграммам Танабе–Сугано, для  $d^6$ -иона с изменением кристаллического поля  $10Dq$  возможен кроссовер между  $LS$ - и  $HS$ -термами [20]. Эксперименты же указывают, скорее, на среднеспиновое состояние [2].

Кроме понижения температуры, стабилизация  $LS$ -состояния может быть достигнута воздействием внешнего [21–23] или химического давления [24] при замене лантана на другой элемент с меньшим ионным радиусом. Причиной этого является рекордная сжимаемость связи  $\text{Co}-\text{O}$  в кобальт-оксидных соединениях [21]. В работе [25] высказано предположение, что во всех соединениях ряда  $\text{LnCoO}_3$  за исключением случая  $\text{Ln} = \text{La}$  ион  $\text{Co}^{3+}$  вплоть до комнатной температуры остается в немагнитном низкоспиновом состоянии. Этому есть ряд экспериментальных подтверждений [15,24].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных кобальтатам редкоземельных металлов, в настоящее время хорошо изученным можно считать лишь базовое соединение  $\text{LaCoO}_3$ , причем даже и для этого материала спустя более полувека после начала его изучения все еще проявляются новые неожиданные эффекты. Так, совсем недавно было обнаружено, что даже очень малое допирование  $\text{LaCoO}_3$  стронцием при концентрации замещения  $x < 0.005$  приводит к резкому изменению его спинового состояния [26]. Относительно других членов ряда  $\text{LnCoO}_3$  пока имеется недостаточно экспериментальных данных, особенно в области низких температур. В то же время для последующих практических приложений необходимо знание свойств этих соединений. Данная работа посвящена экспериментальным низкотемпературным исследованиям соединения  $\text{GdCoO}_3$  с частичным замещением редкоземельного иона на двухвалентные ионы  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для изготовления поликристаллических образцов в данной работе применен растворный (sol-gel) метод [9], при котором нитраты кобальта и гадолиния (в стехиометрическом количестве) растворяются в деионизованной воде, а затем сушатся при  $90^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Полученные порошкообразные образцы отжигаются при температуре  $300^\circ\text{C}$  на воздухе, прессуются и подвергаются повторному отжигу. Таким образом были получены образцы  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$  и  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ . Прессованные образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 2 \times 1$  мм.

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-4.

Были измерены значения термоэдс при комнатной температуре, температурные зависимости электросопротивления при температуре от 80 до 400 К, температурные зависимости статической намагниченности в интервале температур 4.2–300 К, а также кривые намагничивания при различных температурах и магнитном поле до 12 кОе.

Для измерения электросопротивления образцов использовались прижимные контакты с применением ртутно-индиевой амальгамы. Омичность контактов контролировалась по виду вольт-амперной характеристики. Образец с контактами помещался в стеклянный проточный криостат, расположенный между полюсами лабораторного магнита и обдувался регулируемой струей газообразного криоагента. Электрическое сопротивление измерялось стандартным четырехконтактным методом.

Намагниченность образцов измерялась с помощью автоматизированного вибрационного магнитометра со сверхпроводящим соленоидом.

## 3. Экспериментальные результаты

3.1. Кристаллическая структура. По данным рентгеновской дифракции все исследуемые образцы имеют ромбическую искаженную перовскитоподобную

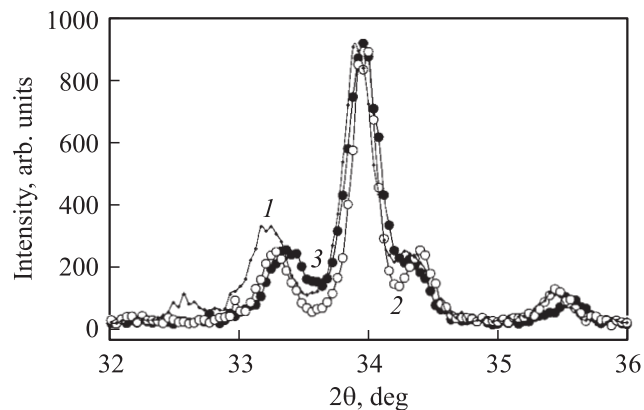
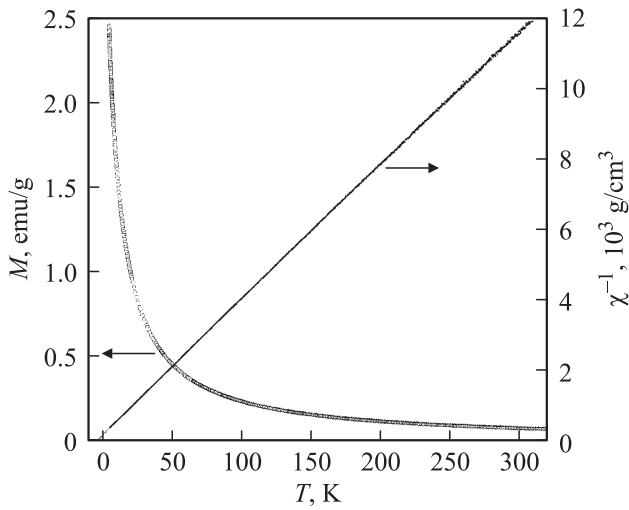


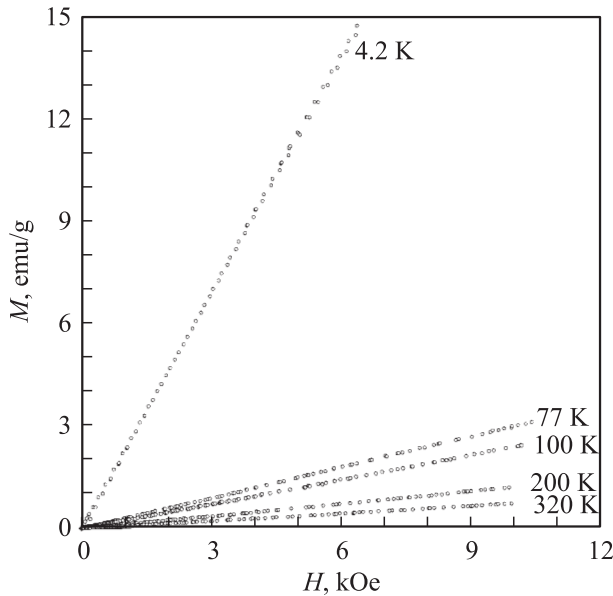
Рис. 1. Фрагмент рентгеновского спектра для образцов  $\text{GdCoO}_3$  (1),  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$  (2) и  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  (3).

структуру, что типично для соединений ряда  $LnCoO_3$ . Параметры решетки соответствуют литературным данным [27]. При допировании происходит некоторое перераспределение интенсивностей пиков на рентгенограммах, что указывает на возникновение дополнительных искажений решетки, обусловленных введением примесей. Для сравнения элементы рентгенограмм образцов, соответствующих углам рассеяния  $2\theta = 32-36^\circ$  показаны на рис. 1.

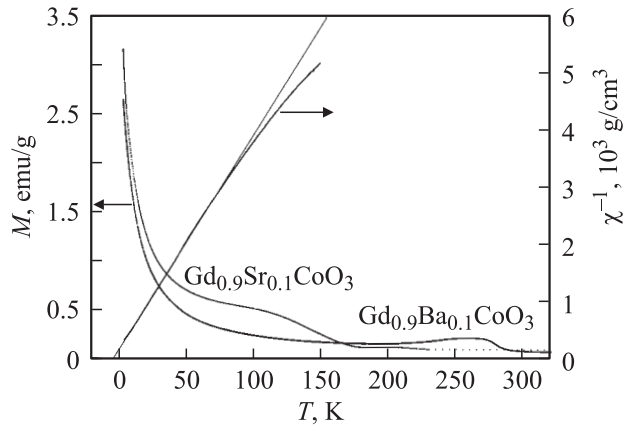
**3.2. Намагниченность.** Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  недопированного образца  $GdCoO_3$  в магнитном поле  $H = 1$  кОе представлена на рис. 2. Намагниченность значительно увеличивается



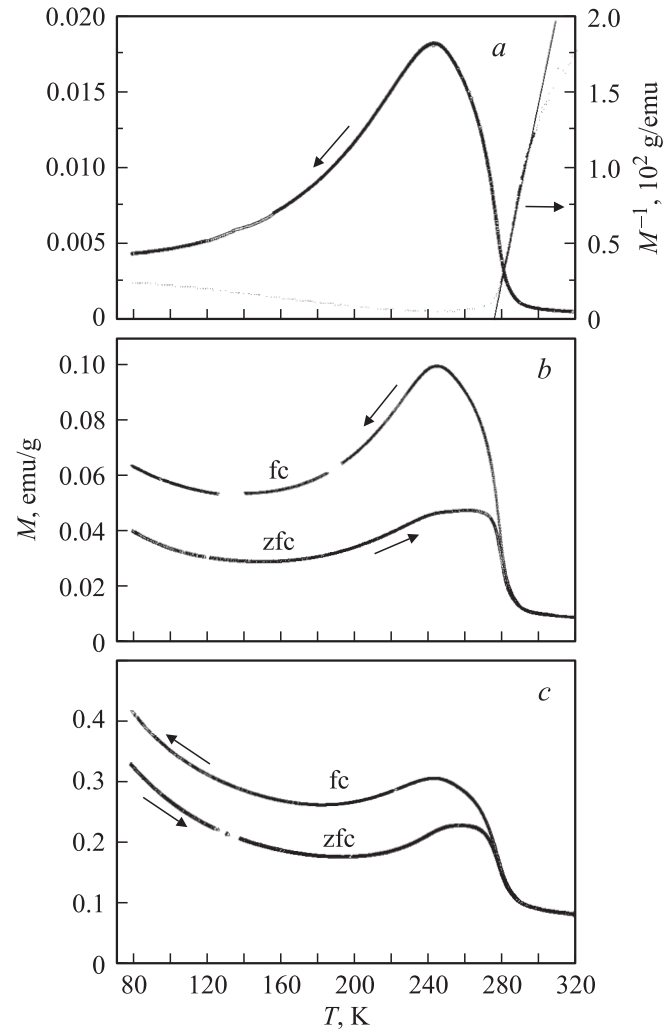
**Рис. 2.** Температурная зависимость намагниченности и обратной магнитной восприимчивости  $GdCoO_3$  в магнитном поле  $H = 1$  кОе.



**Рис. 3.** Линии намагничивания  $GdCoO_3$  при различных температурах.



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  и  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  в магнитном поле  $H = 1$  кОе и температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ .



**Рис. 5.** Аномалия температурной зависимости намагниченности  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  в различных магнитных полях.  $H$ , кОе:  $a - 0$ ,  $b - 0.1$ ,  $c - 1$ . На части  $a$  приведена также температурная зависимость обратной намагниченности.

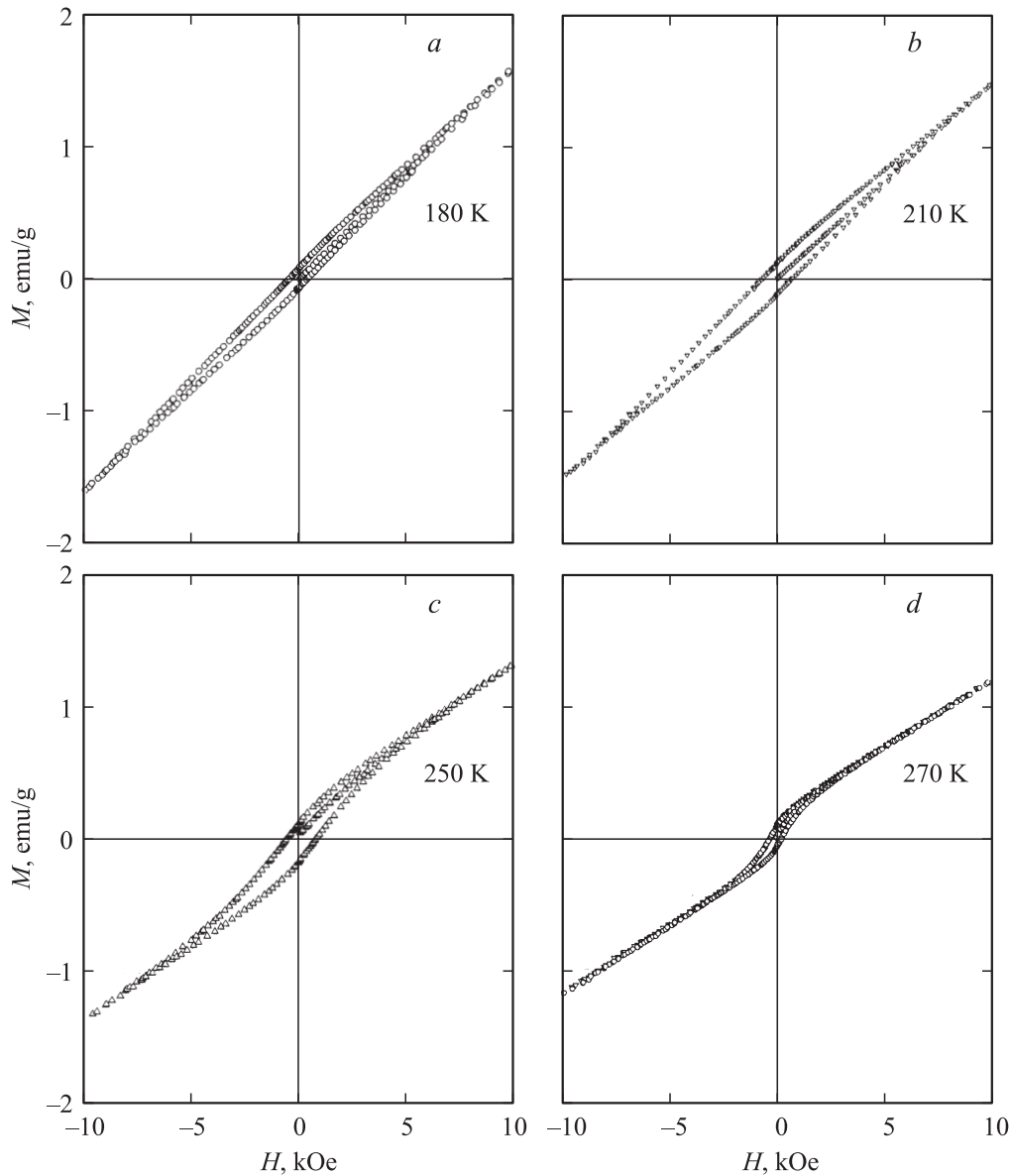


Рис. 6. Петля гистерезиса при намагничивании  $\text{Gd}_{0.9}\text{Va}_{0.1}\text{CoO}_3$  для различных температур.

при низких температурах. В целом ход зависимости  $M(T)$  монотонен и не имеет особенностей. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры хорошо аппроксимируется прямой линией, что позволяет определить асимптотическую температуру Кюри  $\theta_0 \approx -6$  К и эффективный магнитный момент на формульную единицу  $\mu_{\text{eff}} \approx 7.38 \mu_B$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

На рис. 3 представлены линии намагниченности образца  $\text{GdCoO}_3$  при различных температурах. В полях до 12 кОе все эти зависимости прямолинейны.

В противоположность недопированному соединению  $\text{GdCoO}_3$  температурные зависимости намагниченности допированных образцов  $\text{Gd}_{0.9}\text{Va}_{0.1}\text{CoO}_3$  и  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  имеют выраженные особенности в виде максимумов в окрестности  $T_{\text{max}1} = 250$  К для первого и  $T_{\text{max}2} = 100$  К для второго образца. На рис. 4 эти

зависимости приведены для магнитного поля  $H = 1$  кОе. Температура начала магнитного перехода равна приблизительно 300 К для  $\text{Gd}_{0.9}\text{Va}_{0.1}\text{CoO}_3$  и 170 К для  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ . Как видно из сравнения кривых  $M(T)$  для  $\text{Gd}_{0.9}\text{Va}_{0.1}\text{CoO}_3$ , полученных в поле различной напряженности (рис. 5), наиболее ярко максимум в  $M(T)$  проявляется в слабых магнитных полях. Очевидно также различие между  $fc$ - и  $zfc$ -кривыми, полученными при охлаждении в магнитном поле и в поле, близком к нулю. На рис. 5, а также показана температурная зависимость обратной намагниченности образца, пропорциональная  $1/\chi$ . Зависимость имеет немонотонный характер, проявляет минимум при  $T = 246$  К и практически линейна в области температур 280–300 К, соответствующих началу магнитного перехода. Аппроксимация линейного участка дает значение асимптотической температуры

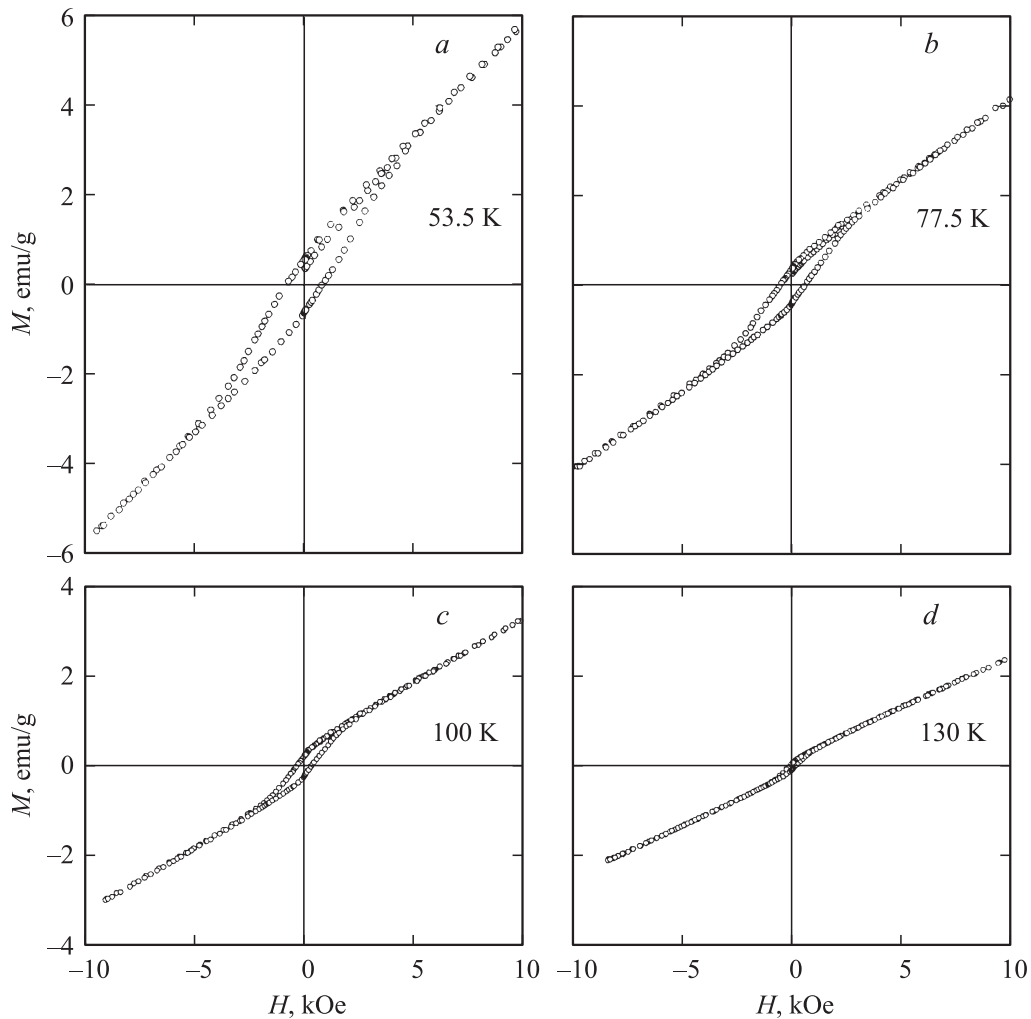


Рис. 7. Петля гистерезиса при намагничивании  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  для различных температур.

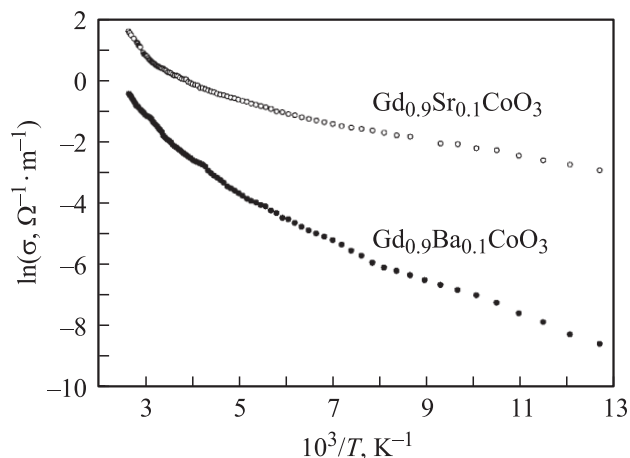
Кюри  $\theta_1 = 276$  K и эффективный магнитный момент  $2.07 \mu_B$  на молекулу.

При низких температурах поведение  $M(T)$  допированного барием кобальтита гадолиния близко к поведению, соответствующему недопированному образцу  $GdCoO_3$ , однако значения намагниченности при 4.2 K в различных полях у допированного образца на 11–13% больше, что несколько неожиданно, так как 10% обладающих высоким магнитным моментом ионов  $Gd^{3+}$  замещены немагнитным  $Ba^{2+}$ . Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  при низких температурах следует закону Кюри–Вейсса, как и у  $GdCoO_3$  (рис. 4). Низкотемпературный линейный участок прямой линии, изображающей ход  $1/\chi$ , дает значение асимптотической температуры Кюри  $\theta_0 = -5.5$  K и  $\mu_{eff} \approx 7.48 \mu_B$ , что близко к величинам, полученным для недопированного образца, однако магнитный момент молекулы в данном случае получается несколько большим. С ростом температуры, начиная с  $T \approx 85$  K, наблюдаются отклонения от закона Кюри–Вейсса. Уменьшение угла наклона касательной к кривой

соответствует увеличению магнитного момента с температурой.

Вдали от критических температур, соответствующих максимуму в  $M(T)$ , зависимости намагниченности  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  от напряженности магнитного поля  $H$  практически линейны, как и для  $GdCoO_3$ . Однако в окрестности температуры  $T_{max}$  кривая намагничивания следует петле гистерезиса. Для четырех различных температур эти петли показаны на рис. 6, *a–d*. Намагниченность не испытывает выраженного скачка в окрестности коэрцитивного поля.

Аналогичные петли гистерезиса при намагничивании наблюдаются для образца  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  при температурах в окрестности 100 K (рис. 7). Отличие от образца, допированного барием, заключается в том, что полного исчезновения петли со стороны низких температур не происходит вплоть до  $T = 4.3$  K. Кроме того, значение намагниченности образца со стронцием при этой температуре наибольшее по сравнению с другими двумя образцами и примерно на 30% превышает величину намагниченности недопированного образца.



**Рис. 8.** Зависимости натурального логарифма удельной электрической проводимости от обратной температуры.

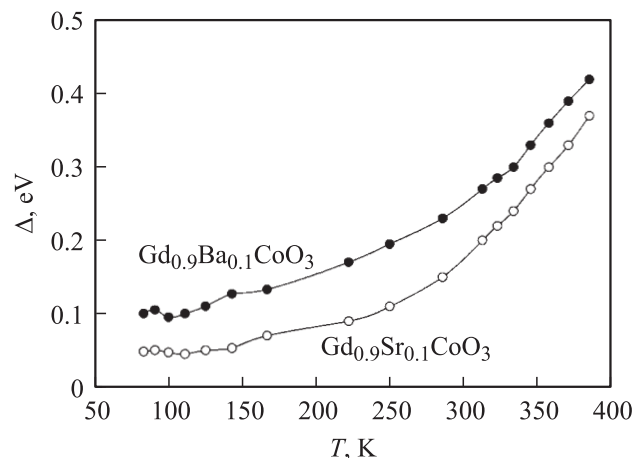
3.3. Электрическая проводимость. По данным термоэда все исследуемые образцы имеют *p*-тип проводимости.

При измерении электросопротивления выяснилось, что недопированный образец  $\text{GdCoO}_3$  обладает значительным удельным сопротивлением ( $\rho \sim 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ ) при комнатной температуре, которое с понижением температуры еще более увеличивается. Таким образом, недопированный  $\text{GdCoO}_3$  при низких температурах может быть отнесен к диэлектрикам. Полученное нами значение сопротивления при комнатной температуре выше, чем измеренное ранее для  $\text{GdCoO}_3$  в работе [8], что, по видимому, объясняется различной технологией приготовления образцов и, следовательно, различной концентрацией кислородных вакансий, сильно влияющих на сопротивление. Большое влияние оказывает также и состояние межзеренных границ, так как мы имеем дело с поликристаллическими гранулярными материалами. Удельное сопротивление образца  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  при комнатной температуре по порядку величины составило  $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ , а образца  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$  —  $\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ .

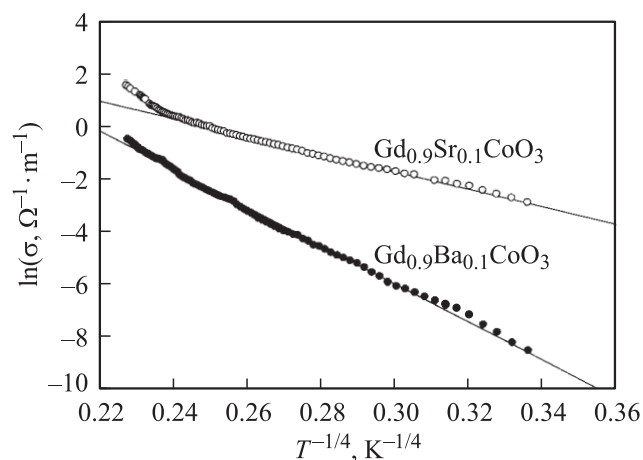
Сопротивление допированных образцов при понижении температуры значительно увеличивается. Для  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$  и  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  график натурального логарифма удельной электрической проводимости  $\sigma = 1/\rho$  в зависимости от обратной температуры  $10^3/T$  представлен на рис. 8. Видно, что наблюдаются существенные отклонения от простого активационного закона проводимости  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta/kT)$  ( $\Delta$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана), при выполнении которого зависимости на рис. 8 должны были бы быть линейными. Авторы работы [28] связывают переменное значение энергии активации с аномальным линейным температурным расширением кристаллической решетки соединений  $\text{LnCoO}_3$ . Полученные в [28] температурные зависимости энергии активации, вычисленной как производная от зависимости  $\sigma(T)$ , и коэффициента линейного

расширения  $\alpha$  хорошо коррелируют друг с другом. Обе эти кривые имеют максимум в области температур 400–800 К в зависимости от сорта иона лантаноида. Поскольку в нашей работе измерения проводились при более низких температурах, максимум в зависимости  $\Delta(T)$  не наблюдался, а низкотемпературное поведение этой величины коррелирует с данными [28]. Зависимость энергии активации  $\Delta$ , вычисленной по углу наклона касательной к кривым рис. 8, от температуры показана на рис. 9. Значения  $\Delta$  при комнатной температуре, равные 0.17 и 0.24 eV для образцов  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  и  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$  соответственно, близки к величине  $\Delta \sim 0.2$  eV, полученной в [28] для  $\text{GdCoO}_3$  при той же температуре.

Тепловое расширение кристаллической решетки исследовалось в [28] для температур выше 100–150 К. Там же показано, что при низких температурах коэффициент линейного расширения мал и его температурная зависимость более слабая, чем при высоких температурах. Высокие значения электросопротивления наряду с наличием в решетке хаотично расположенных замещающих



**Рис. 9.** Температурная зависимость энергии активации.



**Рис. 10.** Зависимости натурального логарифма удельной электрической проводимости от температуры в степени  $-1/4$ .

щелочно-земельных ионов дают основание предположить наличие в исследуемых образцах андерсоновской локализации носителей заряда и реализацию моттовского механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH), описываемого формулой [29]

$$\sigma = \sigma_{0.2} \exp(-T_0/T)^{1/4}.$$

Значение  $T_0$  дает характеристическую температуру прыжковой проводимости, а значение константы  $\sigma_{0.2}$  зависит от величины электрон-фононного взаимодействия. На рис. 10 значения  $\ln \sigma$  построены в зависимости от температуры в степени  $-1/4$ . Видно, что закон Мотта вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные при температурах  $T < 300$  К. При более высоких температурах, по-видимому, наблюдается переход от моттовского закона проводимости к активационному с переменной энергией активации, как предполагается в [28].

#### 4. Обсуждение результатов

Проведенные нами экспериментальные исследования кобальтита  $GdCoO_3$  и допированных соединений на его основе выявили ряд особенностей в поведении магнитных свойств этих материалов. Что касается недопированного соединения  $GdCoO_3$ , то речь идет о его низкотемпературной намагниченности, так как в стехиометрическом соединении присутствуют два сорта магнитных ионов — трехвалентные гадолиний и кобальт. Если, как обсуждалось ранее, принять, что в исследуемой области температур все трехвалентные ионы кобальта находятся в немагнитном  $LS$ -состоянии, то весь наблюдаемый магнитный момент следует отнести на счет практически невзаимодействующих ионов  $Gd^{3+}$ . При отсутствии взаимодействия поведение рассматриваемой системы должно было бы быть чисто парамагнитным с величиной  $\theta = 0$  К и теоретическим значением  $\mu_{\text{эф}} = 7.94 \mu_B$ . Однако на опыте видим отрицательные значения  $\theta$  и заметно меньшую величину  $\mu_{\text{эф}}$ . Аналогичное поведение магнитных систем, содержащих ионы  $Gd^{3+}$ , т.е. сочетание уменьшенного магнитного момента с отрицательными значениями парамагнитной температуры Кюри, ранее неоднократно наблюдалось в оксидных стеклах на основе  $Gd_2O_3$  [30–33]. Наши результаты и исследования [30–33] показывают, что ионы  $Gd^{3+}$  в изучаемых системах не полностью изолированы друг от друга, а взаимодействуют, причем в этих взаимодействиях присутствует антиферромагнитная компонента. Приводимая в литературе величина обменного взаимодействия  $J$ , как правило, невелика. Так, в работе [31] вычисленное в представлении обычного гейзенберговского антиферромагнетика отношение  $J/k = -0.135$  К, в нашей работе  $J/k \sim -0.1$  К.

Известно, что большую роль в формировании свойств оксидов металлов играет нарушение стехиометрии образцов. Этот механизм особенно значим в поликристал-

лических материалах. Как указано в [14,34], соединения ряда  $LnCoO_3$ , как правило, являются кислорододефицитными. Так, например, в работе [15] показано, что отжиг в кислородной атмосфере образцов  $Sr_{0.775}Y_{0.225}CoO_3$  приводит к кардинальному изменению их магнитных свойств. Нарушение стехиометрии в виде кислородных вакансий из соображений электронейтральности должно приводить к возникновению в кристаллической решетке  $GdCoO_3$  двухвалентных ионов  $Co^{2+}$ . По-видимому, эти ионы могут играть роль зародышей антиферромагнитных микрообластей в исследуемом соединении.

Уменьшение по сравнению с теоретическим магнитного момента иона  $Gd^{3+}$  может быть вызвано также и расщеплением его основного состояния — октета  $^8S_{7/2}$  в кристаллическом поле. Экспериментальное наблюдение этого расщепления методом парамагнитного резонанса и его возможные механизмы рассмотрены в [35]. Как теоретически, так и экспериментально наблюдаемая величина расщепления не превышает 1 К, однако может оказывать влияние на низкотемпературную намагниченность через включение спин-орбитального взаимодействия.

Совокупность экспериментальных данных по намагничиванию образца  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  указывает на тот факт, что при низких температурах  $T < 100$  К его поведение близко к поведению недопированного образца, однако абсолютные значения намагниченности неожиданно оказались на 1–13% больше. Иновалентное замещение трехвалентного гадолиния на двухвалентный барий для соблюдения электронейтральности должно приводить к возникновению эквивалентного количества ионов  $Co^{4+}$ , а также дырок, стремящихся в областях своего появления установить ферромагнитное упорядочение. Основное состояние  $Co^{4+}$  и окружающих его ионов  $Co^{3+}$  может при этом и не быть низкоспиновым, поскольку иновалентные ионы появляются в основном в областях локальных искажений кристаллической решетки, а величина кристаллического поля критическим образом зависит от межатомных расстояний.

Таким образом, допирование барием нельзя свести к эффекту простого диамагнитного разбавления. Появление четырехвалентных ионов кобальта должно приводить к новым видам обменных взаимодействий. Наличие этих взаимодействий и подтверждается возникновением магнитного порядка в образцах  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  и  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  при  $T = 290$  К для первого и  $T = 170$  К для второго соединения. Это явление характерно для соединений ряда  $LnCoO_3$ , в которых допирование стронцием и барием может приводить к установлению спин-стеклового и даже ферромагнитного упорядочения [13–15,36]. Рекордное значение температуры магнитного упорядочения составляет 335 К для  $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$  [36].

Аналогичный магнитный фазовый переход при замещении гадолиния барием ранее наблюдался в [13] для соединения  $Gd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$ . Температура перехода в магнитоупорядоченную фазу в  $Gd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$  приблизительно такая же, как и в данной работе для

$Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ , что указывает на одинаковую величину и, вероятно, природу обменного взаимодействия в этих двух материалах. Величина обменного взаимодействия  $J/k \sim 90$  К. Однако, максимальное значение намагниченности при  $T_{max} \sim 250$  К и  $Gd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$  в 18 (!) раз больше, чем полученная нами величина для  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ . Этот факт, вероятно, указывает на возникновение вокруг двухвалентных щелочно-земельных элементов протяженных ферромагнитно-упорядоченных кластеров.

## 5. Заключение

Для точного определения характера магнитного упорядочения в  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  и  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  в окрестности критических температур недостаточно только данных по статическому намагничиванию, однако характер температурных и полевых зависимостей намагниченности позволяет предположить, что мы, скорее всего, имеем дело с состоянием кластерного спинового стекла, а не с объемным ферромагнетизмом.

За формирование магнитного состояния  $LnCoO_3$  со щелочно-земельным замещением могут быть ответственны различные механизмы. Во-первых, введение щелочно-земельного иона с большим ионным радиусом приводит к локальному искажению кристаллической решетки, а следовательно, к изменению соотношения между величиной кристаллического поля  $10Dq$  и хундовской обменной энергией  $J_H$ , что может вызывать перемену в спиновом состоянии ионов кобальта. Во-вторых, увеличение концентрации дырок и появление ионов  $Co^{4+}$  при иновалентном замещении редкоземельного элемента щелочно-земельным должны приводить к новым видам обменных взаимодействий. И наконец, это нарушение стехиометрии образцов главным образом из-за наличия кислородных вакансий приводит к наличию теперь уже двухвалентного кобальта  $Co^{2+}$ . В работе [10] также рассмотрена возможность установления в допированных РЗМ-кобальтатах зарядового и орбитального упорядочения. Таким образом, в исследуемых в данной работе соединениях на основе  $GdCoO_3$  возможно одновременное существование ионов кобальта различной валентности и различного спинового состояния. Знак и величина обменных взаимодействий сильно зависят от межатомных расстояний, поэтому в системах с локальным беспорядком, создаваемым кислородными вакансиями и допирующими элементами, будет происходить конкуренция обменных взаимодействий разного знака. Мы видим, что при низких температурах в образцах  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  преобладает антиферромагнитное взаимодействие, проявляющееся на фоне обычного парамагнетизма  $4f$ -ионов гадолиния, а в области критических температур 170 и 290 К в соединениях  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$  и  $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$  устанавливается магнитный порядок, имеющий ферромагнитную компоненту.

Что касается электропроводности, то появление дырок при допировании безусловно должно вызывать ее рост, что и наблюдается экспериментально как в данной, так и в предшествующих работах [14,16]. Однако ярко выраженного перехода типа металл-диэлектрик в исследованных системах не наблюдается, поскольку при данной ( $x = 0.1$ ) концентрации допирующего элемента дырки проводимости, по-видимому, в основном сосредоточены в магнитоупорядоченных кластерах вокруг примеси и порог перколяции еще не достигнут. При низких температурах локальный беспорядок, вызванный примесью, обуславливает реализацию моттовского закона электропроводимости с переменной длиной прыжка. При температурах выше комнатной, по-видимому, преобладает активационный механизм проводимости. При этом энергия активации увеличивается с ростом температуры благодаря аномальному линейному тепловому расширению кристаллической решетки.

## Список литературы

- [1] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P.G. Shultz, X.-D. Xiang. *Science* **270**, 273 (1995).
- [2] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **66**, 020402 (2002).
- [3] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodrigues, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- [4] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatsky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026401 (2004).
- [5] K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Muller, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **72**, 155116 (2005).
- [6] J.-W. Moon, W.-S. Seo, H. Okabe, T. Okawa, K. Koumoto. *J. Mater. Chem.* **10**, 2007 (2000).
- [7] M. Kriener, M. Braden, D. Sneff, O. Zabara, T. Lorenz. *J. Phys.: Cond. Mater.* **1**, 0605721 (2006).
- [8] G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield, D.E. Williams. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 2871 (1988).
- [9] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, 1699 (1998).
- [10] Y. Morimoto, M. Takeo, X.J. Liu, T. Akimoto, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **58**, R13334 (1998).
- [11] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Rierspel, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **71**, 014443 (2005).
- [12] C.R. Michel, A.S. Sago, H. Guzman-Colin, E.R. Lopes-Mena, D. Lardizabal, O.S. Buassi-Monroy. *Mater. Res. Bul.* **39**, 2295 (2004).
- [13] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *Phys. Rev. B* **58**, 2418 (1998).
- [14] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
- [15] K. Yoshii, A. Nakamura. *Physica B* **281–282**, 514 (2000).
- [16] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes, M.B. Phillips. *Solid State Ion.* **86–88**, 1187 (1996).
- [17] S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, G. Khaliullin. *Physics of transition metal oxides*. Springer, N.Y. (2004). 331 p.



- [18] K. Asai, P. Gehring, H. Chou, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **40**, 10982 (1989).
- [19] M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, K. Matoya. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3967 (1995).
- [20] Y. Tanabe, S. Sugano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).
- [21] T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt, P. Woodward. *Phys. Rev. B* **67**, 140401 (1) (2003).
- [22] R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii, H. Micklitz, T. Lorenz, M.M. Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. B* **69**, 140403 (2004).
- [23] G. Vanko, J.P. Rueff, A. Mattila, Z. Nemeth, A. Shukla. *Phys. Rev. B* **73**, 024424 (2006).
- [24] I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **68**, 235113 (2003).
- [25] X. Liu, C.T. Prewitt. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 441 (1991).
- [26] A. Podlesnyak, K. Konder, E. Pomjakushina, A. Mirmelstein, P. Allenspach, D.I. Khomskii. *Cond. Mater.* 0609247 (2006).
- [27] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.* **9**, 202 (1974).
- [28] K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marisco. *Cond. Mater. I*, 0503104 (2005).
- [29] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор*. Наука, М. (1979). 342 с.
- [30] C.J. Schinkel, W.D. van Amstel. *Phys. Lett.* **44 A**, 467 (1973).
- [31] R.M. Moon, W.C. Koehler. *Phys. Rev. B* **11**, 1609 (1975).
- [32] I. Ardelean, E. Burzo, D. Mitulesku-Ungur, S. Simon. *J. Non-Cryst. Sol.* **146**, 256 (1992).
- [33] E. Culea, A. Pop, I. Cosma. *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 163 (1996).
- [34] W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi, M. Karppinen. *Phys. Rev. B* **72**, 104408 (2005).
- [35] M.M. Abraham, L.A. Boatner, C.B. Finch, E.J. Lee, R.A. Weeks. *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 81 (1967).
- [36] K. Yoshii, M. Mizumaki, Y. Saitoh, A. Nakamura. *J. Solid State Chem.* **152**, 577 (2000).