

05,11

## Влияние содержания кислорода на магнитные и транспортные свойства кобальтита $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-x}$

© И.О. Троянчук<sup>1</sup>, А.Н. Чобот<sup>1</sup>, А.В. Никитин<sup>1</sup>, О.С. Мантыцкая<sup>1</sup>,  
Л.С. Лобановский<sup>1</sup>, В.М. Добрянский<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет,  
Минск, Беларусь

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Свойства кобальтита  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-x}$  исследованы в зависимости от содержания кислорода. Показано, что уменьшение содержания кислорода ведет к уменьшению спонтанной намагниченности, метамагнитному поведению и резкому увеличению магниторезистивного эффекта. Метамагнетизм и магниторезистивный эффект обусловлены переходом из антиферромагнитного в ферромагнитное 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.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф14Р-040).

### 1. Введение

Кобальтиты редкоземельных металлов, легированные щелочно-земельными ионами, являются перспективными материалами для различных технических приложений [1].  $\text{LaCoO}_3$  при низких температурах является диамагнитным диэлектриком [1–5]. При повышении температуры до 100 К происходит фазовый переход в парамагнитное состояние вследствие возбуждения части ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового состояния в высокоспиновое. При температуре выше 500 К реализуется металлическое состояние. Металлическое состояние можно получить также замещением ионов лантана щелочно-земельными ионами [1–7]. 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 [6]. Иначе происходит образование металлического ферромагнитного состояния в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  [7]. В этой системе при  $x > 0.16$  реализуется диэлектрическое антиферромагнитное состояние, которое через двухфазную область постепенно переходит в металлическое ферромагнитное состояние ( $x_c \sim 0.22$ ). Стехиометрические составы  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ , несмотря на схожесть магнитных свойств, проявляют различные магнитотранспортные свойства. Эти соединения являются ферромагнетиками с  $T_C \sim 240$  и 190 К соответственно.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  является металлом как в парамагнитной, так и в магнитоупорядоченной фазе. Однако стехиометрический  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$  ниже 120 К переходит из металлического в диэлектрическое состояние [8–10]. Переход металл–диэлектрик сопровождается

тетрагональным структурным искажением [8,9]. Стехиометрический  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$  проявляет довольно большой магниторезистивный эффект при низких температурах [8,9]. Однако в стехиометрическом  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  магниторезистивный эффект при низких температурах крайне мал [11,12]. В отличие от манганитов кобальтиты не проявляют большого магниторезистивного эффекта вблизи точки Кюри [8–12]. В работах [13–14] 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 со структурой перовскита.

### 2. Эксперимент

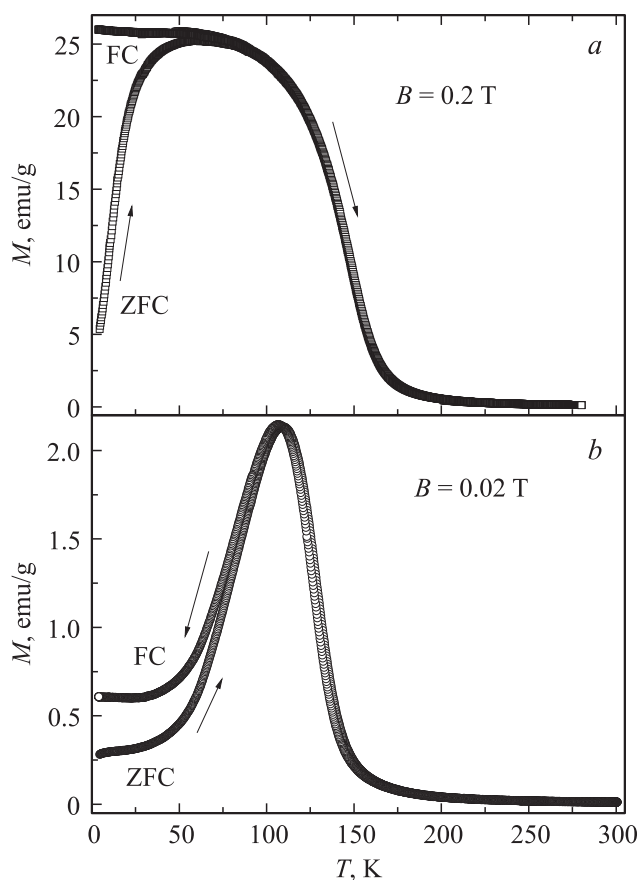
Поликристаллический образец  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-x}$  был получен методом твердофазных реакций из реактивов высокой чистоты  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Предварительный синтез был проведен при 1000°C, а окончательный — при 1200°C в течение 10 h, после чего образец охлаждался со скоростью 100° C/h до комнатной температуры. Затем образец был разделен на две части, одна из которых отжигалась на воздухе в течение трех суток при температуре 650°C, а другая — при температуре 350°C. Термогравиметрический анализ показал, что примерное содержание кислорода в образце, отожженном при 350°C, составляет 2.9, а в образце, отожженном при 650°C, — 2.8. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил

следов посторонних фаз. Уточнение кристаллической структуры проведено по методу Ритвелда с использованием пакета программ FullProf. Измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях до 14 Т выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

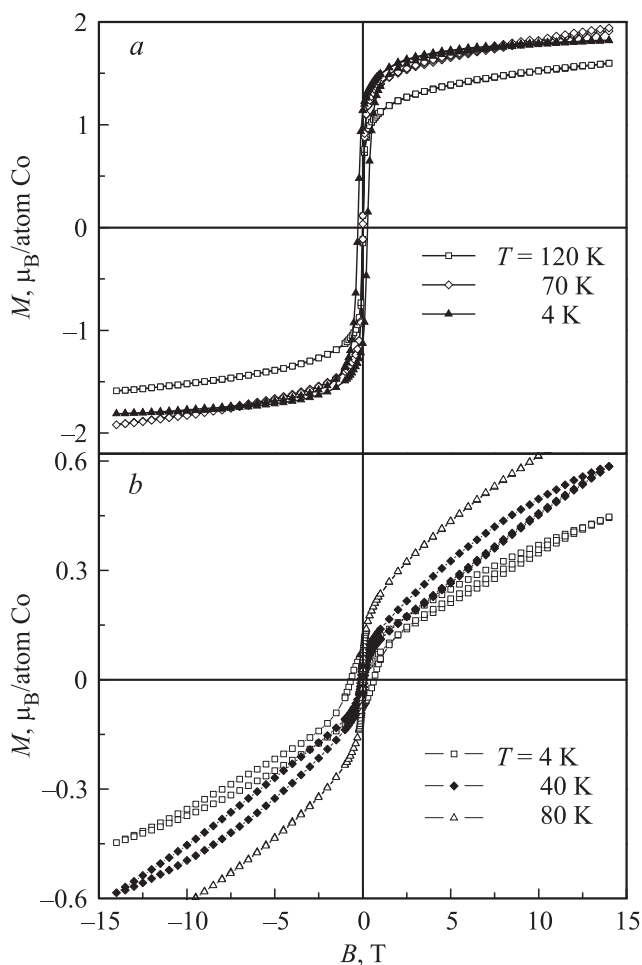
### 3. Результаты и обсуждение

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  $Pm\bar{3}m$ ). 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 (в режиме FC образец охлаждался при приложении магнитного поля) имеет вид, характерный для ферромагнитного состояния, и

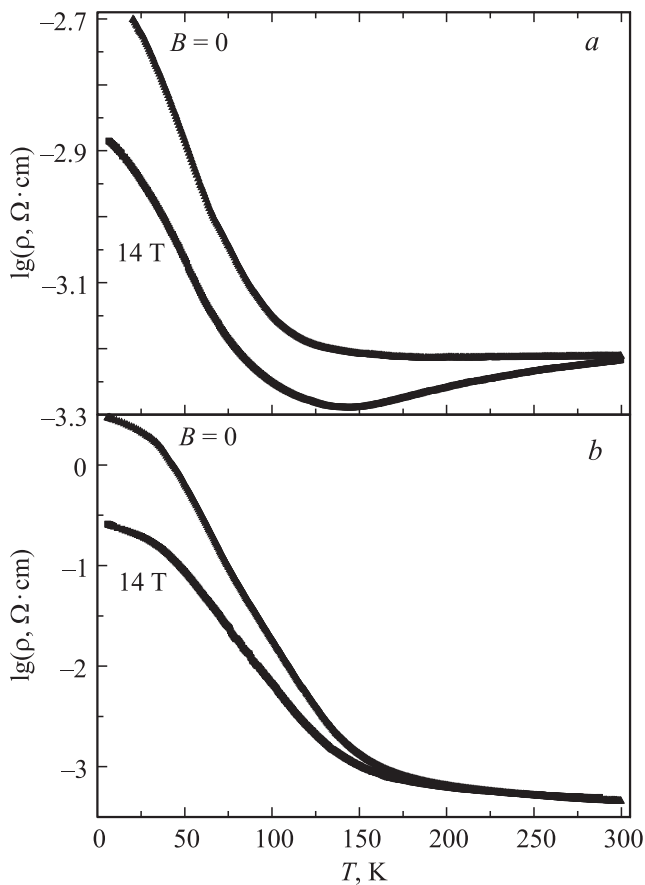


**Рис. 1.** ZFC- и FC-намагниченности в зависимости от температуры для составов  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$  (a) и  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.8}$  (b).



**Рис. 2.** Полевые зависимости намагниченности составов  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$  (a) и  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.8}$  (b).

намагниченность увеличивается при понижении температуры. Точка Кюри близка к 145 К. Увеличение ZFC-намагниченности (в режиме ZFC образец охлаждался в нулевом магнитном поле) 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 4 К полевая зависимость намагниченности окисленного образца типична для ферромагнетика с большой величиной магнитной анизотропии, так как коэрцитивная сила близка к 0.3 Т. Спонтанная намагниченность составляет  $1.75 \mu_B/\text{atom Co}$ . Коэрцитивная сила резко уменьшается с повышением температуры. Следует отметить, что при 70 К намагниченность в поле 14 Т больше, чем при 4 К. Это может быть связано с наличием в образце антиферромагнитных



**Рис. 3.** Зависимости сопротивления от температуры для составов  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$  (a) и  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.8}$  (b) в полулогарифмических координатах.

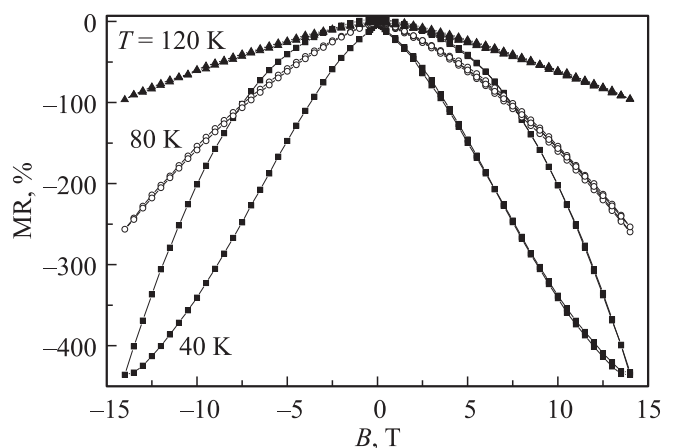
кластеров, которые переходят в ферромагнитное состояние во внешнем магнитном поле. Принципиально другое поведение показывают кривые намагниченности восстановленного образца. Спонтанная намагниченность при 4 К очень мала, она не превышает  $0.1 \mu_B/\text{atom Co}$ , причем в высоких полях наблюдается 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 уменьшается от 0.65 Т (4 К) до 0.1 Т (40 К). Спонтанная намагниченность возрастает до  $0.6 \mu_B/\text{atom Co}$  при 80 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 Т наблюдается металлический тип проводимости в интервале от 300 до 140 К. Ниже 140 К сопротивление начинает возрастать. Магнитосопротив-

ление 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 от 140 до 5 К оно резко увеличивается на три порядка. Сопротивление образца, охлажденного в поле, в 12 раз меньше, чем охлажденного без поля.

На рис. 4 представлены полевые зависимости магнитосопротивления восстановленного образца после охлаждения без поля. При низких температурах магнитосопротивление максимально, причем наблюдается большой гистерезис по полю. Это соответствует результатам магнитных измерений (рис. 2). При повышении температуры полевой гистерезис исчезает и магнитосопротивление плавно уменьшается. Аномалий в поведении магнитосопротивления вблизи температур, при которых обнаружен максимум намагниченности, не наблюдалось.

Значение спонтанной намагниченности окисленного образца несколько ниже, чем можно ожидать 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 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 2). При понижении температуры происходит постепенная стабилизация антиферромагнитной фазы и дестабилизация ферромагнитной фазы. При низкой температуре гистерезис в больших полях соответствует размытому по полю метамгнитному 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



**Рис. 4.** Зависимости магнитосопротивления от поля для состава  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.8}$ .

же температуре. При этом ферромагнитная фаза слабо влияет на проводимость, а антиферромагнитная фаза является диэлектрической. Это может происходить в том случае, когда эти 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 [12]. Понижение температуры приводит к росту объема ячейки [12]. Антиферромагнитная фаза в  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$  под давлением переходит в ферромагнитную [13]. Поэтому было сделано предположение, что ферромагнитной фазе соответствует промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, а антиферромагнитной фазе — смешанное высоко/низкоспиновое состояние ионов кобальта [13,14]. 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.

#### 4. Заключение

Уменьшение содержания кислорода в кобальтите  $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-x}$  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 антиферромагнитное взаимодействие становится сильнее. Низкотемпературная фаза проявляет метамагнетизм, обусловленный переходом антиферромагнетик-ферромагнетик во внешнем поле. Антиферромагнитная фаза является диэлектрической, а 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 высоко/низкоспиновое состояние.

#### Список литературы

- [1] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ерёмин, Н.В. Казак. УФН **179**, 8, 837 (2009).
- [2] K. Knižek, Z. Jirák, J. Heitmanek, P. Novák. J. Magn. Mater. **322**, 1221 (2010).
- [3] C. Yin, Q. Lui, R. Decourt. J. Solid State Chem. **184**, 3228 (2011).
- [4] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Rentner, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. Phys. Rev. Lett. **97**, 176 405 (2006).
- [5] D. P. Kozlenko, N. O. Golosova, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, B.N. Savenko, M.G. Tucker, Y. Le Godec, V.P. Glazkov. Phys. Rev. B **75**, 064 422 (2007).
- [6] J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **67**, 174 408 (2003).
- [7] P. Tong, J. Yu, Q. Huang, K. Yamada, D. Louca. Phys. Rev. Lett. **106**, 156 407 (2011).
- [8] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert. Phys. Rev. B **65**, 060 401(R) (2001).
- [9] T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn, **74**, 5, 1572 (2005).
- [10] E.L. Rautama, P. Boullay, A.K. Kundu, V. Caignaert, V. Pralong, B. Raveau. Chem. Mater. **20**, 2742 (2008).
- [11] И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко, Д.В. Карпинский, В. Ефимов, В. Сиколенко, П. Хенри. ЖЭТФ **139**, 5, 957 (2011).
- [12] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, B. Raveau. J. Appl. Phys. **112**, 013 916 (2012).
- [13] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, D.M. Tobbens. Eur. Phys. J. B **86**, 435 (2013).
- [14] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, A.N. Chobot, C. Ritter, V. Efimov, V. Sikolenko, A.L. Kholkin. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 316 004 (2013).