

## Положительный магниторезистивный эффект в редкоземельных кобальтитах

И. О. Троянчук<sup>1)</sup>, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский, В. М. Добрянский<sup>+</sup>, В. В. Сиколенко\*, А. М. Балагуров\*

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

<sup>+</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, 220050 Минск, Беларусь

\*Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2009 г.

Проведено исследование структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств системы  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Обнаружены переходы ферромагнетик – спиновое стекло ( $x = 0.5$ ) – антиферромагнетик  $G$ -типа ( $x = 0.7$ ) и металл-диэлектрик ( $x = 0.25$ ). Установлено, что в металлических ферромагнитных кобальтитах магнитосопротивление при увеличении внешнего магнитного поля меняет знак от положительного к отрицательному. Положительная компонента увеличивается с понижением температуры, а отрицательная уменьшается. Отрицательное магнитосопротивление резко возрастает в диэлектрической спин-стекольной фазе. Обсуждаются возможные причины низкополевого положительного магнитосопротивления в металлических редкоземельных кобальтитах.

PACS: 75.47.De, 75.50.–y, 77.80.Bh

Кобальтиты редкоземельных ионов  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{R}$  – редкоземельный ион) являются предметом интенсивных исследований, особенно в последнее десятилетие. Это обусловлено тем, что ионы кобальта могут находиться в различных спиновых состояниях, что приводит к появлению необычных магнитных свойств, а также ярко выраженной связью между концентрационными переходами парамагнетик – ферромагнетик и диэлектрик – металл [1–4]. Кроме того, кобальтиты являются перспективными материалами для различных технологических применений, в частности, в водородной энергетике. Ионы  $\text{Co}^{3+}$  имеют электронную конфигурацию  $3d^6$ , и в результате того, что внутриатомный обмен может быть сопоставим с эффектом кристаллического поля, эти ионы могут принимать низкоспиновое состояние ( $\text{LS}$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ ), промежуточное спиновое ( $\text{IS}$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) и высокоспиновое состояние ( $\text{HS}$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ). Энергетическая щель между этими состояниями может быть довольно небольшой ( $\sim 100$  мэВ), и спиновое состояние может меняться с изменением температуры или давления. В системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  при концентрации  $x = 0.18$  происходит переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, совпадающий по концентрации с переходом металл – диэлектрик [3, 5]. Приблизительно при такой же концентрации щелочноземельного элемента были обнаружены переходы в системах  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  [6, 7]. Причиной совпадения концентрационных переходов металл – диэлектрик и парамагнетик – ферромагнетик, как предполагают, является то, что ферромагнитное упорядочение в этих материалах, как и в манганитах, обусловлено двойным обменом с участием реальных переходов электронов между разновалентными ионами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  [3, 5]. Однако между манганитами и кобальтитами имеется ряд важных отличий. Манганиты выше температуры ферромагнитного упорядочения являются диэлектриками, тогда как в кобальтитах электропроводность в парамагнитной фазе остается металлической. Вблизи точки Кюри манганиты проявляют эффект колоссального магнитосопротивления (КМС), связанный с тем, что магнитный порядок очень чувствителен к внешнему магнитному полю, а электросопротивление – к магнитному упорядочению [8]. В ферромагнитных кобальтитах вблизи  $T_C$ , как правило, аномальное поведение электропроводности выражено слабо, а отрицательный магниторезистивный эффект небольшой [8]. Кроме колоссального магниторезистивного эффекта, в поликристаллических манганитах наблюдался межзеренный магниторезистивный эффект, обусловленный туннелированием поляризованных по спину носителей заряда через диэлектрические барьеры [8]. Этот тип эффекта также является отрицательным, как и КМС, он появляется вблизи  $T_C$  и увеличивается с понижением температуры, достигая величины 30–50% в сравнительно небольшом поле менее 10 кЭ. О нали-

<sup>1)</sup>e-mail: troyan@physics.by

чии такого типа низкополевого магниторезистивного эффекта в кобальтитах не сообщалось. Следует отметить, что в литературе большинство данных по магниторезистивным свойствам металлических ферромагнитных кобальтитов получено путем сравнения температурных зависимостей электропроводности в поле и без поля. Для более детального исследования механизма магнитотранспортных свойств желательно изучить полевые зависимости магнитосопротивления при различных температурах. Поэтому мы решили провести сравнительные исследования полевых зависимостей магнитосопротивления кобальтитов с различным типом проводимости и магнитного состояния. В качестве объекта исследования выбрана система  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , в которой при легировании ионами железа происходит смена типа магнитного состояния и электропроводности. В результате проведенных исследований показано, что магниторезистивный эффект в ферромагнитных металлических кобальтитах состоит из вкладов разного знака.

Поликристаллические образцы состава  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  были получены по обычной керамической технологии из простых оксидов и карбонатов  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , смешанных в стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице Retsch PM100. Образцы получены на воздухе при  $T = 1180^\circ\text{C}$ . Для поддержания стехиометрии по кислороду охлаждение проводилось медленно со скоростью  $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении не выявил наличия посторонних фаз. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре ДМС, Виллиген, Швейцария и E9 (FIREPOD), Берлин, Германия. Магнитные измерения были выполнены на СКВИД-магнетометре MPMS-5 в полях до 50 кЭ и в полях до 140 кЭ на вибрационном магнетометре фирмы Cryogenic Ltd. Измерения электропроводности выполнены стандартным четырехзондовым методом на универсальной измерительной системе фирмы Cryogenic Ltd в полях до 140 кЭ.

По результатам нейтронографических и магнитных измерений была построена магнитная и кристаллоструктурная фазовая диаграмма твердых растворов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ , которая изображена на рис.1. Незамещенный железом кобальтит ( $x = 0$ ) ферромагнитно упорядочивается при  $T_C = 230\text{ K}$ , магнитный момент на формульную единицу составляет около  $2\mu_B$  при  $T = 2\text{ K}$  [9]. Вблизи  $T_i \approx 120\text{ K}$  происходит кристаллоструктурное фазовое превращение с понижением симметрии от орторомбической

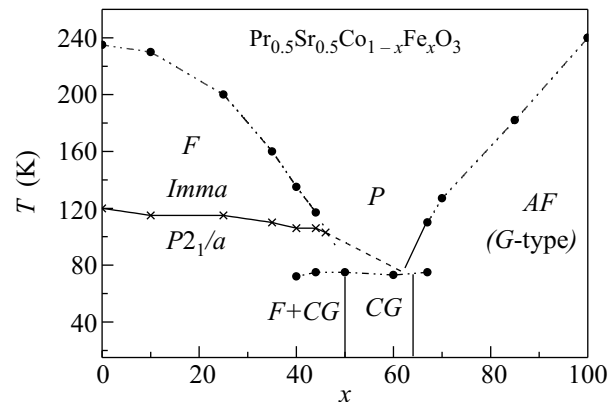


Рис.1. Магнитная и кристаллоструктурная фазовая диаграмма твердых растворов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . F – ферромагнитное состояние, G – антиферромагнитное, CG – кластерное спиновое стекло

*Imma* до моноклинной  $P2_1/a$  [9] или до триклинной  $P\bar{1}$  [10]. Замещение ионов кобальта на ионы железа приводит к постепенному понижению точки Кюри до 115 К в составе  $x = 0.44$ . Состав  $x = 0.5$  находится в состоянии типа кластерного спинового стекла с точкой замерзания магнитных моментов  $T_f = 75\text{ K}$ . Дальний антиферромагнитный порядок возникает вблизи  $x = 0.7$ . С увеличением содержания железа от  $x = 0.7$  до  $x = 1$  точка Нееля увеличивается от 110 К до 240 К. Согласно нейтронографическим данным, реализуется антиферромагнитная структура G-типа. Антиферромагнитные составы имеют небольшую спонтанную намагниченность, по видимому, обусловленную взаимодействием Дзялошинского – Мориа. Магнитный момент на один ион железа ( $x = 1$ ) составляет  $1.7\mu_B$ . Кристаллоструктурный фазовый переход I-го рода происходит в концентрационном интервале  $0 \leq x \leq 0.7$ . С увеличением концентрации ионов железа температура начала фазового перехода постепенно понижается от 120 до 75 К. Кристаллоструктурное фазовое превращение в ферромагнитных составах ведет к спиновой переориентации [9], что проявляется в возникновении максимума на зависимости намагниченности от температуры, измеренной в небольших магнитных полях. Интересно отметить, что кристаллоструктурный переход не происходит в антиферромагнитных составах. Образец состава  $x = 0.7$  при 2 К состоит из орторомбической и моноклинной фаз, причем антиферромагнитная фаза скорее всего связана с наличием орторомбической кристаллической фазы.

Температурные зависимости электропроводности для образцов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  представлены на рис.2. На графике видно, что с

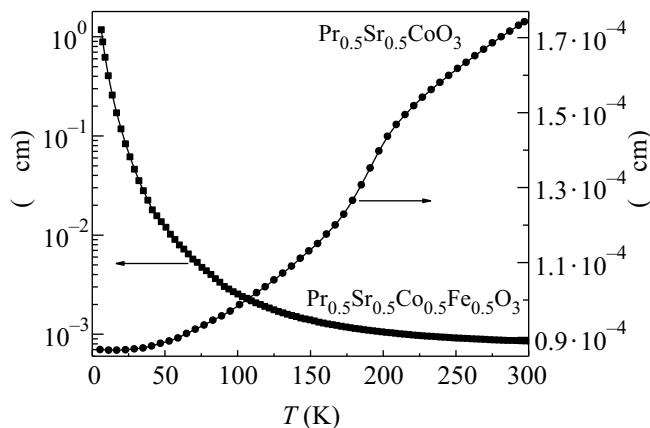


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности составов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

увеличением температуры величина электропроводности  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  уменьшается, как у металлов. Несколько ниже точки Кюри  $T_C \sim 230$  К на кривой имеется излом. Развитие дальнего ферромагнитного порядка способствует увеличению электропроводности. При низких температурах  $T < 30$  К электропроводность практически не зависит от температуры. Характер поведения электропроводности меняется на полупроводниковый при замещении 25% ионов кобальта на ионы железа. При температуре 6 К электропроводность состава  $x = 0.5$  возрастает на пять порядков по сравнению с металлическим  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . Вблизи температуры замерзания магнитных моментов  $T_f = 75$  К аномального поведения электропроводности не наблюдалось.

На рис.3 показаны полевые зависимости магнитосопротивления образца  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  в области тем-

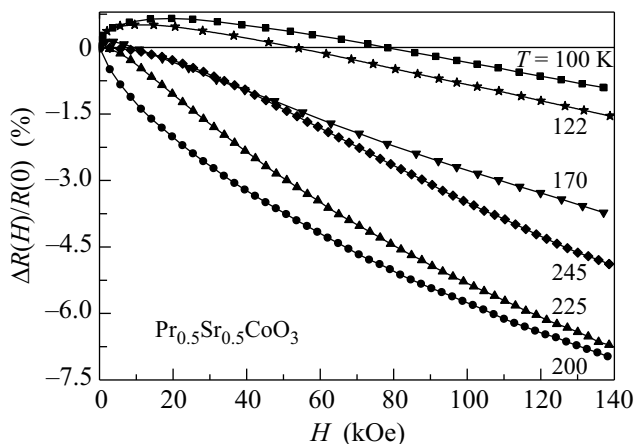


Рис.3. Полевые зависимости магнитосопротивления состава  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  в области температур 100 – 245 К

ператур выше 100 К. Выше точки Кюри, в парамагнитной области, магнитосопротивление отрицатель-

но и составляет около 2% в поле 14 Тл ( $T = 300$  К) и 5% ( $T = 245$  К). Вблизи точки Кюри в магнитоупорядоченной фазе магнитосопротивление увеличивается и достигает 7–8% в поле 140 кЭ. Эта величина намного меньше, чем для ферромагнитных манганитов вблизи  $T_C$ . С дальнейшим понижением температуры полевая зависимость магнитосопротивления качественно меняется. При 170 К в малых магнитных полях появляется положительный вклад в магнитосопротивление, который возрастает с понижением температуры. Отрицательный вклад в магнитосопротивление в сильных полях, наоборот, уменьшается с понижением температуры. На рис.4 представлено пове-

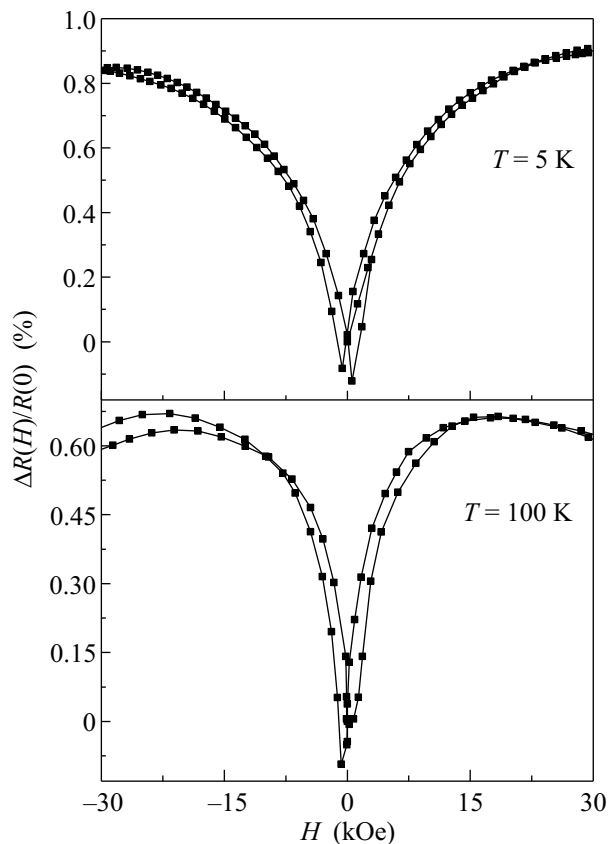


Рис.4. Полевые зависимости магнитосопротивления состава  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 5 и 100 К

дение магнитосопротивления в области малых полей с учетом изменения направления поля на обратное. При переключении поля наблюдался гистерезис, соответствующий коэрцитивной силе. С понижением температуры от 100 до 5 К положительный магниторезистивный эффект увеличился с 0.6% до 0.8%. Намагничивание образца во внешнем магнитном поле и положительное магнитосопротивление коррелируют друг с другом. Оба эффекта проявляются наиболее

резко в одинаковом интервале полей. Отрицательный магниторезистивный эффект доминирует в больших магнитных полях, где намагниченность близка к насыщению, и становится пренебрежимо малым в области температуры жидкого гелия. При замещении ионов кобальта на ионы железа положительный магниторезистивный эффект постепенно исчезает, тогда как отрицательный вклад значительно увеличивается.

В диэлектрическом спиновом стекле  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  обнаружено только отрицательное магнитосопротивление во всей области температур. Вблизи комнатной температуры магниторезистивный эффект в диэлектрическом спиновом стекле и металлическом ферромагнетике имеет приблизительно одинаковую величину и сходные полевые зависимости. Однако с понижением температуры еще в парамагнитной области эффект в спиновом стекле значительно увеличивается и превышает магниторезистивный эффект в металлическом ферромагнетике даже в магнитоупорядоченном состоянии (рис.5). При гелиевой

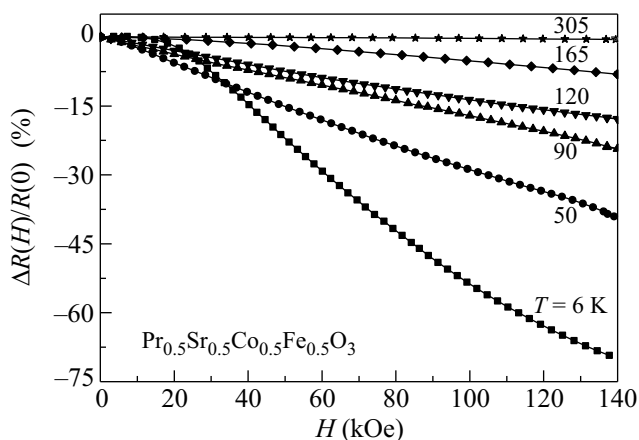


Рис.5. Полевые зависимости магнитосопротивления для диэлектрического кластерного стекла  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

температуре магниторезистивный эффект до 20 кЭ слабо зависит от величины поля. В полях, больших 20 кЭ, отрицательный магниторезистивный эффект значительно возрастает и достигает 70% в поле 140 кЭ, что на порядок больше, чем вблизи точки Кюри в металлическом ферромагнитном кобальтите.

Чтобы понять магнитотранспортные свойства кобальтитов, рассмотрим сначала возможные причины реализации ферромагнитного металлического состояния в этих материалах.

Величина магнитного момента  $2\mu_B$  на один ион кобальта является типичной для кобальтитов состава

$\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . Обычно это объясняют тем, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в промежуточном спиновом состоянии IS ( $S=1$ ), а ионы  $\text{Co}^{4+}$  – в низкоспиновом состоянии LS ( $S=1$ ). При этом предполагается, что половина ионов кобальта находится в четырехвалентном состоянии, а другая половина – в трехвалентном. Ферромагнитное состояние в этой модели обусловлено двойным обменом между этими ионами, наподобие обмена  $e_g$ -электронами между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в манганитах [11, 12]. Однако в зонной структуре манганитов и кобальтитов существует принципиальное различие, обусловленное тем, что гибридизация  $3d$ -орбиталей кобальта и  $2p$ -орбиталей кислорода намного больше, чем аналогичная гибридизация в манганитах. Поэтому ион  $\text{Co}^{4+}$  ( $3d^5$ ) принимает на себя дырку от кислорода и становится преимущественно  $3d^6$   $L$ -типа (где  $L$  означает дырку на лиганде) [13]. Вследствие большой величины ковалентной составляющей химической связи физика кобальтитов радикально отличается от физики манганитов. Например, несмотря на многочисленные поиски, в литературе нет достоверных сведений об орбитальном или зарядовом упорядочении в кобальтитах [14]. Поэтому мы предполагаем, что магнитные и транспортные свойства металлических кобальтитов, содержащих ионы  $\text{Co}^{4+}$ , наиболее последовательно описываются в модели зонного магнетизма. Впервые эту модель для описания магнитных свойств кобальтитов применил Гуденаф [15]. На основе этой модели можно объяснить эволюцию магнитотранспортных свойств кобальтитов по мере легирования ионами  $\text{Co}^{4+}$ . Согласно работам [5, 11], при допировании  $\text{LaCoO}_3$  ионами  $\text{Co}^{4+}$  возникают ферромагнитные металлические кластеры, обогащенные ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в диэлектрической парамагнитной матрице. Эти кластеры объединяются, и перколяция происходит при  $x \approx 0.18$ . Дальний магнитный порядок и металлическое состояние возникают одновременно. Магнитосопротивление максимально при  $x \sim 0.1$  в диэлектрической спин-стекольной фазе и резко уменьшается при увеличении температуры, что типично для классических систем с эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС) на основе металлического кобальта, таких как  $\text{Co-Cu}$ ,  $\text{Co-SiO}_2$  [16].

В манганитах ситуация совершенно другая. При легировании  $\text{LaMnO}_3$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в диэлектрической антиферромагнитной матрице появляются ферромагнитные кластеры, также обогащенные ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , однако они также являются диэлектрическими, и система не проявляет эффекта ГМС. Сопоставим магниторезистивные свойства манганитов и кобальтитов в ферромагнитной металлической фазе. Вбли-

зи  $T_C$  в обеих системах магнитосопротивление проявляет максимум, однако его величина для кобальтитов на несколько порядков меньше, чем в манганитах (рис.3). Такое значение магниторезистивного эффекта при  $T_C$  характерно для многих ферромагнитных металлических сплавов и может быть понято в рамках механизма рассеяния носителей заряда на спиновом беспорядке. С понижением температуры система становится более магнитнооднородной, и отрицательный вклад в магнитосопротивление резко уменьшается. Увеличение отрицательного магнитосопротивления по мере замещения ионов кобальта на ионы железа можно понять в рамках эффекта ГМС, как и в случае слабо допированных составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [5]. В отличие от манганитов, ионы железа входят в решетку металлических кобальтитов не в трехвалентном состоянии, как следует из мессбауэровских исследований, а в состоянии  $3d^6 L$ -типа [17]. Это означает сильную гибридизацию  $3d$ -орбиталей с  $2p$ -орбиталями кислорода и активное участие ионов железа в электропроводности и ферромагнетизме. Поэтому металлическое ферромагнитное состояние сохраняется при значительном замещении ионов кобальта вплоть до  $x = 0.2$ . Однако при дальнейшем замещении часть ионов железа диссоциирует на состояния с формальной валентностью, близкой к трем и пяти. Система становится магнитно неоднородной и состоит из кластеров с разным типом проводимости и магнетизма. Кластеры, обогащенные ионами железа, характеризуются преимущественно антиферромагнитными взаимодействиями и являются диэлектрическими. Поэтому наблюдается переход в состояние типа кластерного спинового стекла. Внешнее магнитное поле ферромагнитно поляризует часть кластеров и облегчает туннелирование носителей заряда через диэлектрические антиферромагнитные слои.

Значительно сложнее понять происхождение положительного магниторезистивного эффекта, который в ферромагнитных оксидах является редким явлением. Положительный магниторезистивный эффект наблюдался в монокристаллах манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  при температурах ниже 50 К [18]. В этом случае положительное магнитосопротивление было объяснено на основе эффекта квантовой интерференции, который возникает вследствие усиленных беспорядком кулоновских взаимодействий. Однако в случае кобальтитов положительный магниторезистивный эффект начинает четко проявляться при довольно высоких температурах, 170 К, кроме того кобальтиты, несомненно, более широкозонные материалы, чем манганиты. Поэтому сомнительно,

что этот механизм приводит к положительному магниторезистивному эффекту в кобальтитах. Большой положительный магниторезистивный эффект в малых магнитных полях также наблюдался в аниондефицитных металлических манганитах [19]. В этом случае было предположено, что вакансии по кислороду могут трансформировать границы зерен в антиферромагнитный металл, причем величина проводимости антиферромагнитного металла сильно меняется под воздействием внешнего магнитного поля. Однако дефицит кислорода в манганитах, так же как и в кобальтитах, ведет к переходу в диэлектрическое состояние, и такая антиферромагнитная прослойка должна быть диэлектрической. Данные, представленные на рис.2, показывают, что недопированный железом кобальтит является хорошим металлом, поэтому межзеренные контакты, в основном, должны быть плохим металлом, а не диэлектриком. Еще одна возможность реализации положительного магнитоэлектрического эффекта связана с модификацией барьера Шоттки на межзеренных прослойках внешним магнитным полем, благодаря чему величина барьера при параллельной ориентации магнитных моментов смежных зерен становится больше, чем при антипараллельной. Для понимания механизма положительного магниторезистивного эффекта в редкоземельных кобальтитах необходимы дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант # Ф08Р-081).

1. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
2. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
3. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
4. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).
5. J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 037201 (2005).
6. A. Fondado, M. P. Breijo, C. Rey-Cabezudo et al., J. Alloys Comp. **323-324**, 444 (2001).
7. A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk, V. V. Sikolenko et al., J. Phys. Condens. Matter **17**, 4181 (2005).
8. A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, J. Magn. Magn. Mater. **211**, 173 (2000).
9. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
10. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Д. В. Карпинский и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 608 (2008).

11. M. A. Senarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, *J. Sol. Stat. Chem.* **116**, 224 (1995).
12. M. A. Senarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, *J. Sol. Stat. Chem.* **118**, 323 (1995).
13. M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto et al., *J. Phys. Rev. B* **65**, 165120 (2002).
14. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027201 (2006).
15. J. B. Goodenough, *Czech. J. Phys. B* **17**, 304 (1967).
16. A. E. Berkowitz and K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552 (1999).
17. М. Копцевич, D. V. Karpinsky, and I. O. Troyanchuk, *J. Phys.:Condens. Matter* **17**, 7743 (2005).
18. P. Chen, D. Y. Xing, and Y. W. Du, *Phys. Rev. B* **64**, 104402 (2001).
19. S. I. Patil, A. S. Ogale, S. R. Shinde et al., *J. Appl. Phys.* **97**, 10H707 (2005).