Анизотропные кластеры с делокализованными носителями заряда в слоистом кобальтите EuBaCo_{1.9}O_{5.36}

Е. В. Мостовщикова¹⁾, С. В. Наумов, Н. И. Солин, С. В. Телегин

Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 28 июня 2016 г.

Исследована анизотропия спектров отражения монокристалла слоистого кобальтита EuBaCo_{1.9}O_{5.36} в интервале температур 80–295 K и проведено сопоставление с магнитными и транспортными свойствами. В спектрах отражения, измеренных от плоскости (001) и (120) при T = 295 K (ниже температуры перехода в полупроводниковое состояние $T_{\rm MI} = 345$ K), обнаружен вклад от делокализованных носителей заряда, наличие которого связывается с неоднородным зарядовым состоянием. Для спектра отражения, измеренного от плоскости (120), вклад от делокализованных носителей заряда сохраняется до T = 80 K. Различие спектров отражения от разных плоскостей и разный характер их изменения с температурой объясняется анизотропным характером кластеров с делокализованными носителями заряда.

DOI: 10.7868/S0370274X16160050

Сложные оксиды 3d металлов, относящиеся к классу сильно-коррелированных систем, характеризуются тесной взаимосвязью различных подсистем (кристаллической, магнитной, орбитальной зарядовой) и богатыми фазовыми диаграммами. Одними из таких активно-изучаемых оксидов 3d металлов являются кобальтиты со структурой перовскита с общей формулой R_{1-x}A_xCoO₃, где R – редкоземельные элементы, А – двухвалентные щелочноземельные элементы [1]. Интерес к кобальтитам, в основном, объясняется возможностью существования ионов Со в разных спиновых состояниях. В случае, если в качестве щелочноземельного иона выступает ион Ва, и их количество равно количеству редкоземельных ($R_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \equiv RBaCo_2O_{6-\delta}$), в кобальтите возникает упорядочение, которое приводит к формированию слоистой структуры, в которой слои CoO₂ разделены слоями BaO и RO_{1-δ} [2]. Слои параллельны плоскости ab, чередование слоев происходит вдоль оси с кристалла. В слоистых кобальтитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ наблюдалось специфическое поведение магнитотранспортных свойств [2, 3], что вызвало заметный интерес к этим материалам. В зависимости от δ ионы Со могут иметь разное окружение (октаэдры или пирамиды с квадратным основанием) и разную валентность (Co²⁺, Co³⁺, Co⁴⁺) [2]. При $\delta = 0.5$ все ионы Со имеют валентность 3+, а кислородные пирамиды и октаэдры, окружающие ионы Co³⁺, упорядочены и образуют цепочки вдоль оси а, которые чередуются вдоль оси b. Для слоистых

Вследствие кристаллической структуры слоистые кобальтиты обладают ярко выраженной анизотропией магнитных, транспортных и магнитотранспортных свойств [7–10]. Высокая анизотропия электросопротивления наблюдается в монокристаллах EuBaCo₂O_{5.5}. Анизотропия электросопротивления $\rho_c/\rho_{ab} \sim 3-5$ мала при $T \sim 300 \, {\rm K}$, растет при понижении температуры до $ho_c/
ho_{ab} \geq 10^2$ ниже $T \sim 50 \,\mathrm{K}$, где ρ_{ab} и ρ_c – электросопротивление, измененное в плоскости ab и вдоль оси c [10]. Очевидно, что оптические свойства слоистых кобальтитов так же должны обладать анизотропией, но до настоящего времени этот вопрос не рассматривался. В литературе имеются работы, в которых представлены оптические данные в области фононов [11–14] и в области фундаментального поглощения [15–17] кобальтитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$, а область среднего ИК диапазона практически не исследована.

кобальтитов RBaCo₂O_{5.5} характерно существование перехода металл–изолятор при $T_{\rm MI} \sim 310-360$ K, который сопровождается структурным переходом [2– 5], и набор магнитных переходов из парамагнитного состояния в слабое ферромагнитное состояние, а затем в антиферромагнитное, причем вблизи перехода ферромагнетик–антиферромагнетик при ~ 220–270 K наблюдается большое магнитосопротивление [2, 4]. Недавно в EuBaCo₂O_{5.5} обнаружено новое явление – однонаправленная анизотропия электросопротивления [6], которое не наблюдалось ранее в редкоземельных оксидах марганца и кобальта со структурой перовскита, что также объясняет интерес к данным слоистым кобальтитам.

¹⁾e-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров отражения в среднем ИК диапазоне монокристалла слоистого кобальтита EuBaCo_{1.9}O_{5.36}. Отражение измерялось от разных кристаллографических плоскостей. Полученные результаты анализируются в сопоставлении с транспортными и магнитными данными. Обнаружена анизотропия спектров отражения и разный характер изменения отражения и разный характер измеренных от разных кристаллографических плоскостей. Наблюдаемый "квази-друдевский" вид спектров отражения при полупроводниковом характере электросопротивления обсуждается с точки зрения неоднородного зарядового состояния.

Образцы и методика эксперимента. Монокристалл EuBaCo_{1.9}O_{5.36} был выращен методом бестигельной зонной плавки и дополнительно отожжен в кислороде [18, 19]. Содержание ионов Ец, Ва, Со определялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX, а содержание кислорода – прямым восстановлением образца в водороде в термогравиметрической установке. Содержание кислорода в изучаемом монокристалле EuBaCo_{1.9}O_{5.36} таково, что практически все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии. Дефицит ионов Со в монокристалле EuBaCo_{1.9}O_{5.36} возникает вследствие перераспределения фаз с богатым содержанием кобальта на поверхность образца и частичного испарения кобальта в процессе плавления и является типичным для такого метода получения монокристаллов [18, 19]. По данным рентгенофазного и рентгеноструктурного анализа полученный монокристалл является однофазным и имеет орторомбическую кристаллическую симметрию (пространственная группа Рттт) с параметрами решетки a = 3.879(4) Å, b = 7.823(7) Å, c = 7.546(0) Å.

Из монокристалла были вырезаны два образца. Один из них был вырезан вдоль плоскости, соответствующей кристаллографической плоскости (001) – плоскости ab, а другой – вдоль плоскости (120), в которой лежит ось c. Спектры отражения были измерены при падении света, близком к нормальному, в спектральном диапазоне 1–24 мкм и в температурном интервале 80–295 К. Отражение, измеренное от плоскости (001) монокристалла, будем обозначать как $R_{001}(\lambda)$, а от плоскости (120) – $R_{120}(\lambda)$.

Сопротивление измерялось на образце, вырезанном вдоль плоскости (001), стандартным четырехконтактным методом в интервале 77–400 К без магнитного поля и в поле H = 15 кЭ. При этом ток был направлен в плоскости образца (в плоскости ab) или перпендикулярно плоскости образца (вдоль оси c).

Измерения динамической магнитной восприимчивости были проведены на магнетометре MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN) (центр коллективного пользования ИФМ УрО РАН) в температурном интервале 2–300 К с частотой переменного магнитного поля f = 80 Гц и амплитудным значением H = 4 Э. При магнитных измерениях монокристалл был ориентирован таким образом, что магнитное поле было направлено вдоль кристаллографической плоскости (001), перпендикулярно оси c.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показаны температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости. На кривой $\chi'(T)$ наблюда-



Рис. 1. Температурные зависимости реальной (светлые символы) и мнимой части (темные символы) динамической магнитной восприимчивости монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36}. На вставке – низкотемпературная особенность в зависимости $\chi'(T)$

ется интенсивный максимум при T = 242 K и слабая особенность при низких температурах с максимумом при $T \approx 85 \,\mathrm{K}$, величина восприимчивости в котором на порядок меньше, чем у основного пика (вставка на рис. 1). Обычно при рассмотрении магнитных свойств слоистых кобальтитов типа $RBaCo_2O_{5.5}$ температуру, при которой в процессе охлаждения появляется заметная намагниченность, приписывают температуре Кюри T_C, а температуру, при которой восприимчивость или намагниченность уменьшается, – температуре Нееля T_N [8, 20, 21]. При этом переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние является переходом второго рода, а из ферромагнитного в антиферромагнитное – первого [21]. Для монокристалла EuBaCo₂O_{5.5} в литературе приводятся значения температуры Кюри $T_{\rm C} = 240 \, {\rm K}$ и температуры Нееля $T_{\rm N} = 210\,{\rm K}$ в случае, если кристалл двойниковый [20], и $T_{\rm C} = 250 \,{\rm K}$ и $T_{\rm N} = 205 \,{\rm K}$ для бездвойникового кристалла EuBaCo₂O_{5.5} [8]. Как видно из рис. 1, для нашего монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36} температура Кюри находится в интервале 250–260 К, а температура Нееля лежит в интервале 185-235 К. Для простоты за температуры соответствующих фазовых переходов мы будем считать середину интервала, т.е. $T_{\rm C}\approx 255\,{\rm K}$ и $T_{\rm N}\approx 210\,{\rm K}.$ Небольшой пик в зависимости $\chi'(T)$ при $T = 85 \,\mathrm{K}$ может быть связан с изменением спинового состояния ионов Со³⁺ при увеличении температуры от низкоспинового состояния $(t_{2g}^6 e_g^0)$ к промежуточно спиновому состоя-в [22]. Другой причиной существования низкотемпературной особенности в $\chi'(T)$ может быть переход в состояние спинового стекла за счет обмена между ионами Со и Еu, который приводит к фрустрации магнитного порядка [10, 20]. Чтобы ответить на вопрос о природе особенности при $T = 85 \,\mathrm{K}$ в магнитной восприимчивости нашего кристалла, необходимы дополнительные исследования, результаты которых будут рассмотрены в отдельной статье.

На рис. 2 показаны температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла



Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления (кружки, левая ось), магнитосопротивления (треугольники, правая ось) монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36} в разных кристаллографических направлениях и отношения сопротивлений ρ_c/ρ_{ab} (пунктирная линия, правая ось). Темные символы соответствуют кривым, полученным при направлении тока в плоскости *ab*, светлые – вдоль направления *c*

ЕuBaCo_{1.9}O_{5.36}, измеренные в плоскости *ab* (ρ_{ab}) и вдоль оси *c* (ρ_c). При охлаждении наблюдается монотонный рост сопротивления для обоих направлений тока. Температура перехода металл–изолятор

Письма в ЖЭТФ том 104 вып. 3-4 2016

 $T_{\rm MI}\sim 350\,{\rm K},$ определенная по производной сопротивления $d\rho/dT,$ близка к значениям, приведенным в литературе для стехиометрического по кобальту EuBaCo₂O_{5.5} [10]. Значение электросопротивления, измеренного в плоскости *ab*, ниже, чем вдоль оси *c* во всем температурном интервале. В интервале 80–400 K анизотропия электросопротивления мала, $\rho_c/\rho_{ab}\approx 2-3,$ и слабо меняется с температурой. Можно отметить небольшой пик при $T_{\rm MI}\sim 350\,{\rm K}$ и $T\sim 200\,{\rm K}.$

Приложение магнитного поля $H = 15 \,\mathrm{k}$ Э приводит к отрицательному магнитосопротивлению (рис. 2), величина магнитосопротивления достигает наибольших значений $\Delta \rho / \rho \sim 10 \,\%$ при $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ и не зависит от направления тока относительно кристаллографических осей. Кроме максимума при $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ на температурной зависимости $\Delta \rho / \rho(T)$ виден небольшой экстремум при $T \approx 250 \,\mathrm{K}$, т.е. в области перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

На рис. 3 показаны спектры отражения от плоскостей (001) и (120) монокристалла, измеренные при



Рис. 3. Спектры отражения от плоскостей (001) и (120) монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36}, измеренные при T = 295 K и T = 80 K

T = 295 и 80 К. Как видно из рис. 3, имеет место анизотропия спектров отражения от разных кристаллографических плоскостей, причем эта анизотропия усиливается при охлаждении. При этом спектры отражения имеют некоторые общие особенности. При комнатной температуре кривые $R(\lambda)$ для обеих плоскостей лежат выше, чем при T = 80 К. Величина коэффициента отражения достигает $R \approx 0.4$ в области $\lambda > 10$ мкм. Величина коэффициента отражения при T = 295 К и форма спектра $R_{001}(\lambda)$ согласуются с данными работы [12], в которой приведены спектры отражения слоистого кобальтита SmBaCo₂O_{5.6}, и с данными работы [16]. В области 16–20 мкм в спектрах отражения наблюдается небольшой максимум, который связан с взаимодействием света с фононами. Как указывается в [11, 13, 14], в данном спектральном интервале (500–650 см⁻¹) существует группа фононов с "растягивающей" В_{1и} модой октаэдров СоО₆ вдоль оси *с* или в плоскости *ab*.

перейдем Теперь к рассмотрению различий спектров отражения нашего монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36}, измеренных от разных плоскостей. Для кривой $R_{001}(\lambda)$, измеренной при $T = 295 \,\mathrm{K}$, наблюдается рост коэффициента отражения с длиной волны (рис. 3), который в области коротких длин сильный, а при $\lambda > 10$ мкм отражение меняется существенно слабее. Такой вид спектра отражения обычно характерен для материалов с делокализованными носителями заряда. Отметим, что признаки существования делокализованных носителей заряда в спектрах оптической проводимости стехиометрического монокристалла EuBaCo₂O_{5.5} (001) обнаруживались лишь при $T = 420 \, \text{K} [15].$

Охлаждение монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36} до T = 80 K приводит к значительному уменьшению отражения от плоскости (001) при $\lambda > 3$ мкм, и величина R практически не зависит от длины волны в интервале 3–10 мкм. При $\lambda = 14$ мкм появляется неглубокий минимум, а максимум в спектре при $\lambda \approx 17$ мкм виден более отчетливо. Такой вид спектра отражения обычно наблюдается в материалах с малоподвижными носителями заряда и согласуется с полупроводниковым характером электросопротивления.

Спектр отражения $R_{120}(\lambda)$, измеренный при T = 295 K, также имеет вид, который указывает на существование делокализованных носителей заряда. Однако, в отличие от спектра $R_{001}(\lambda)$, рост величины R в коротковолновой области (при $\lambda < 12$ мкм) менее резкий. Охлаждение приводит к еще большему различию спектров отражения. Как видно из рис. 3, величина отражения в спектре $R_{120}(\lambda)$, измеренном при T = 80 K, увеличивается с длиной волны почти с одинаковой скоростью в спектральном интервале 2–16 мкм, указывая на сохранение носителей заряда, имеющих безактивационный характер движения.

При полупроводниковом характере температурной зависимости электросопротивления как в плоскости *ab*, так и вдоль оси *c* наблюдаемый "квазидрудевский" вид спектров отражения может объясняться существованием отдельных областей или кластеров, в которых носители заряда делокализованы. При этом данные кластеры имеют анизотропный характер, поскольку, как видно из спектров отражения при T = 80 K, уменьшение температуры приводит к "вымораживанию" делокализованных носителей заряда в плоскости (001), а в перпендикулярной плоскости (120) делокализованные носители сохраняются вплоть до T = 80 K.

Структурное и магнитное разделение фаз в слоистых кобальтитах обнаруживалось в ряде работ [3, 23, 24] и связывалось с неоднородным распределением кислорода. Авторы указывают, что разделение фаз возникает вследствие нестабильности однородного распределения носителей заряда [24] и вследствие электронного взаимодействия в плоскостях CoO₂ [3]. При этом в кобальтитах GdBaCo₂O_{6- δ} с $\delta > 0.5$ (так называемые электронно-легированные кобальтиты) предполагается сосуществование двух изолирующих фаз, а при значениях < 0.5 (дырочнолегированные кобальтиты) – в металлической матрице сохраняются изолирующие области [3]. В нашем случае обнаруженное электронное разделение фаз может быть связано как с неоднородным распределением кислорода, так и с дефицитом по кобальту. Как было показано в работе [19], в месте кобальтовой вакансии формируется область структурных искажений, или кластер, который состоит из нескольких элементарных ячеек, размер кластера соответствует структурной формуле $\sim 3a \times 3b \times 3c$, и в таком кластере ячейки претерпевают искажение преимущественно вдоль оси с.

На рис. 4 показаны температурные зависимости отражения R(T) в области 8–14 мкм перед фонон-



Рис. 4. Температурные зависимости отражения от плоскостей (001) и (120) монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36}

ными полосами. В этой области основной вклад дает взаимодействие света с носителями заряда. Видно, что охлаждение приводит к уменьшению отражения как при измерении от плоскости (001), так и от плоскости (120). Обычно в полупроводниках отражение в области взаимодействия света с носителями заряда уменьшается с ростом сопротивления. В случае нашего монокристалла "полупроводниковый" характер температурных зависимостей отражения при "металлическом" характере спектров $R(\lambda)$ может объясняться конкуренцией двух вкладов: от локализованных носителей в матрице и от делокализованных носителей в кластерах.

Отметим, что изменения отражения с температурой при измерении от плоскости (001) более сильные, чем от плоскости (120). На кривой $R_{001}(T)$ наблюдается излом при $T = 105 \,\mathrm{K}$, а на кривой $\mathrm{R}_{120}(T)$ – при $T = 205 \, \text{K}$. Сопоставление температурных зависимостей отражения монокристалла EuBaCo_{1.9}O_{5.36} с данными магнитных и транспортных свойств показывает, что излом при $T = 205 \,\mathrm{K}$ на кривой $\mathrm{R}(T)$ при отражении от плоскости (120) связан, вероятно, с переходом в антиферромагнитное состояние и изменением в системе носителей заряда в этой плоскости. Температура излома в зависимости R(T), измеренной при отражении от плоскости (001), $T = 105 \,\mathrm{K}$ совпадает с низкотемпературной особенностью магнитосопротивления $\Delta \rho / \rho(T)$ и близка к температуре $T = 85 \, {\rm K}$ слабой особенности в температурной зависимости восприимчивости (рис. 1). Это указывает на то, что изменения в системе носителей заряда, которые происходят в плоскости (001), могут иметь магнитную природу.

Таким образом, обнаружена анизотропия спектров отражения, которая усиливается при охлаждении от T = 295 K до T = 80 K. В результате сопоставления оптических и транспортных свойств показано, что ниже температуры перехода металл-изолятор в таком кобальтите имеется неоднородное зарядовое состояние в виде отдельных кластеров с делокализованными носителями заряда, которые существуют в полупроводниковой матрице. При этом данные кластеры имеют анизотропный характер, который выражается в том, что делокализованный характер носителей заряда при охлаждении исчезает в плоскости *ab* и сохраняется в перпендикулярной плоскости. Изменения в зарядовой подсистеме в плоскости ab и перпендикулярно ей происходят при разных температурах. Сравнение с магнитными данными позволяет сделать вывод о том, что эти изменения связаны с изменениями в магнитной подсистеме.

Авторы признательны Б.А. Гижевскому и Н.Г. Бебенину за полезные обсуждения, Е.И. Патракову за проведенный элементный анализ образцов и А.В. Королеву за проведение магнитных измерений. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Спин", #01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект #14-02-00432).

- Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Еремин, Н.В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
- A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, J. Sol. State Chem. 142, 247 (1999).
- A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B 71, 134414 (2005).
- Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **61**, R13325 (2000).
- C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz, A. Llobet, and M. A. G. Aranda, Phys. Rev. B 65, 180405(R) (2002).
- Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев, Письма в ЖЭТФ 104(1), 44 (2016).
- A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. 90, 227201 (2003).
- В. И. Гатальская, М. Baran, R. Szymczak, С. Н. Барило, Г. Л. Бычков, С. В. Ширяев, ФТТ 49, 102 (2007).
- D. D. Khalyavin, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, I. O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, and R. Szymczak, Phys. Rev. B 67, 214421 (2003).
- X. Zhou, S. McCall, C.S. Alexandern, J.E. Crow, P. Schlottmann, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov, and R.P. Guertin, Phys. Rev. B 70, 024425 (2004).
- N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, N. Hamad, L. Haupt, P. Frobel, K. Barner, E. Gmelin, Q. Huang, and J. W. Lynn, Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 697 (1999).
- T. Saito, T.-H. Arima, Y. Okimoto, and Y. Tokura, J. Phys. Society of Japan 69(11), 3525 (2000).
- S. Ganorkar and K. R. Priolkar, Sol. State Comm. 150, 1963 (2010).
- P. Yasodha, M. Premila, A. Bharathi, M. C. Valsakumar, R. Rajaraman, and C. S. Sundar, J. Sol. State Chem. 183, 2602 (2010).
- А. А. Махнев, Л. В. Номерованная, А. О. Ташлыков, С. Н. Барило, С. В. Ширяев, ФТТ 49, 849 (2007).
- А. А. Махнев, Л. В. Номерованная, С. В. Стрельцов, В. И. Анисимов, С. Н. Барило, С. В. Ширяев, ФТТ 51, 493 (2009).
- 17. Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, С.В. Наумов, С.В. Телегин, ФТТ **57**, 758 (2015).
- С. В. Наумов, С. В. Телегин, Д. С. Цветков,
 Е. И. Патраков, О. Г. Резницких, В. С. Гавико,
 Известия РАН, серия физ. 77(10), 1513 (2013).
- С.В. Телегин, С.В. Наумов, О.Г. Резницких, Е.И. Патраков, ФТТ 57, 2222 (2015).

- M. Baran, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, V. I. Gatalskaya, L. A. Kurochkin, S. V. Shiryaev, R. Szymczak, and H. Szymczak, Acta Phys. Polonica A 105, 209 (2004).
- M. Baran, V.I. Gatalskaya, R. Szymczak, S.V. Shiryaev, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, and H. Szymczak, J. Phys.: Cond. Matt. 17, 5613 (2005).
- 22. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo, J. Craig, and N. Ali, Phys.

Rev. B 65, 064437 (2002).

- M. Allieta, M. Scavini, A. Naldoni, M. Coduri, S. Cappelli, C. Oliva, S. Santangelo, C. Triolo, S. Patané, A. Lascialfari, and V. Scagnoli, Phys. Rev. B 92, 054202 (2015).
- B. Raveau, M.D. Motin Seikh, V. Pralong, and V. Caignaert, Bull. Mater. Sci. 32, 305 (2009).