

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$

И. О. Троянчук, Л. С. Лобановский, Д. Д. Халявин, В. П. Яруничев, Н. В. Пушкарев*

*Институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Республика Беларусь*

Г. Шимчак†

*Институт физики Польской академии наук
02-668, Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 26 января 1999 г.

Проведено исследование кристаллической структуры, намагниченности и магнито-транспортных свойств системы $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ со структурой перовскита. Показано, что кубические твердые растворы существуют во всей области концентрации кобальта $0 \leq x \leq 1$. Составы с $x \leq 0.2$ являются ферромагнетиками с максимумом электрического сопротивления вблизи T_C . Составы с $0.2 < x < 0.4$ проявляют свойства неоднородных ферромагнетиков. Данные измерений магнитных свойств указывают на отсутствие дальнего магнитного порядка в составах с $0.5 \leq x \leq 0.9$, которые, вероятно, являются спиновыми стеклами. Спонтанная намагниченность кобальтита ($2\mu_B$ на формульную единицу) соответствует ферромагнитному упорядочению моментов ионов Co^{3+} и Co^{4+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии. Высказано предположение, что магнитосопротивление состоит из внешнего и внутреннего вкладов. Первый возникает в результате межгранульного переноса поляризованных по спину носителей заряда, а второй — в результате магнитного упорядочения вблизи T_C . Магнитосопротивление практически не зависит от спонтанной намагниченности и резко уменьшается при концентрационном переходе от дальнего к ближнему магнитному порядку.

PACS: 72.15.Gd, 75.30.Kz, 75.50.Lk

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект гигантского магнитосопротивления в манганитах привлек значительное внимание многих исследователей. Это обусловлено выяснением природы обнаруженного явления и возможностями практических применений. В настоящее время существует несколько точек зрения на это явление [1–4]. В работах Нагаева [5, 6] проанализированы разные ситуации, реализующиеся в различных типах магнитных полупроводников, в том числе и в оксидах. Следует отметить, что исходя из теоретических представлений трудно предсказать величину эффекта в различных магнитоупорядоченных средах, поэтому ведется интенсивный поиск новых магниторезистивных материалов [7, 8].

*E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

†H. Szymczak.

Среди оксидов со смешанной валентностью $3d$ -ионов манганиты и кобальтиты со структурой перовскита обладают сходными магнитными свойствами. Замещение ионов лантана на щелочноземельный ион приводит к ферромагнетизму и металлической проводимости в обоих типах оксидов. Манганиты и кобальтиты редкоземельных ионов проявляют эффект гигантского магнитосопротивления при метамагнитных фазовых превращениях [9, 10]. Однако магнитотранспортные явления в оксидах типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ совершенно различны. Кобальтиты типа $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ проявляют положительный небольшой по величине магниторезистивный эффект, который постепенно уменьшается с ростом температуры [11, 12], тогда как манганиты проявляют отрицательный большой магниторезистивный эффект вблизи точки Кюри. Кобальтиты остаются металлическими при переходе из магнитоупорядоченной фазы в парамагнитную, тогда как манганиты претерпевают переход металл-диэлектрик вблизи T_C . Поэтому представляет несомненный интерес проследить изменение свойств при концентрационном переходе от манганитов к кобальтитам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Образцы составов $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $\Delta x = 0.1$) были приготовлены методом твердофазных реакций при высоких температурах. Особочистые стартовые материалы La_2O_3 , BaCO_3 , Mn_2O_3 и Co_3O_4 смешивались в стехиометрическом соотношении и прессовались в таблетки. Предварительный обжиг проводился при 1000°C , затем таблетки размалывались и опять прессовались. Окончательный обжиг проведен при температурах от 1470°C (манганит) до 1200°C (кобальтит). Температура синтеза равномерно понижалась по мере замещения марганца кобальтом. Образцы были медленно (со скоростью 80°C в час) охлаждены до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ не выявил следов посторонних фаз. Содержание кислорода в некоторых образцах было определено термогравиметрически. Было обнаружено, что содержание кислорода близко к стехиометрическому. Согласно рентгеноструктурному анализу, полученные составы характеризовались кубической элементарной ячейкой. Параметр элементарной ячейки увеличивался с уменьшением содержания кобальта от $a = 7.873$ до $a = 7.913$ Å.

Магнитные измерения выполнены на коммерческом вибрационном магнитометре в магнитных полях до 16 кЭ. Электропроводность измерялась на образцах размером $2 \times 2 \times 10$ мм. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, согласно данным магнитных измерений (рис. 1), является магнитомягким ферромагнетиком с магнитным моментом $3.5\mu_B$ на формульную единицу при 5 К и температурой Кюри 350 К. С увеличением содержания кобальта ферромагнитное упорядочение сохраняется до состава $x = 0.2$. При дальнейшем увеличении содержания кобальта спонтанная намагниченность начинает резко уменьшаться (рис. 1, 2). В составах с $0.4 \leq x \leq 0.9$ спонтанная намагниченность не превышает $0.1\mu_B$ на формульную единицу. Большой парапроцесс указывает на то, что обменные взаимодействия между ионами различной природы ослаблены (рис. 1). С увеличением содержания кобальта коэрцитивная сила резко возрастает, достигая максимума ~ 12 кЭ

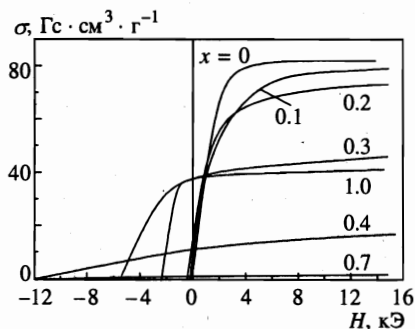


Рис. 1

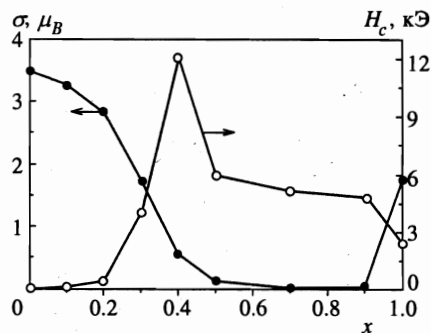


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость намагниченности от поля при 4.2 К. Измерения выполнены в режиме уменьшения поля после охлаждения в поле 15 кЭ

Рис. 2. Зависимости спонтанной намагниченности (левая шкала) и коэрцитивной силы (правая шкала) от концентрации кобальта

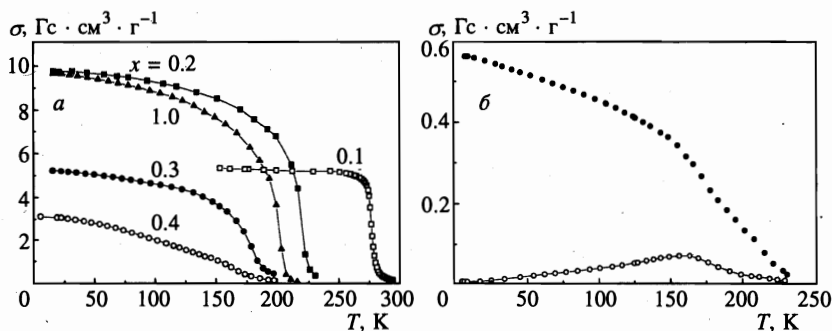


Рис. 3. а) Температурные зависимости намагниченности в поле 100 Э, измеренные после охлаждения в поле 100 Э. б) Аналогичные зависимости для $x = 0.5$, измеренные после охлаждения в поле 100 Э (темные точки) и без поля (светлые точки)

при $x = 0.4$ (рис. 2). Затем наблюдалось плавное понижение коэрцитивной силы до 3 кЭ в чистом кобальтите.

С увеличением содержания кобальта от $x = 0.9$ до $x = 1$ спонтанная намагниченность резко возрастает до $2\mu_B$ на формульную единицу. Такой спонтанный магнитный момент соответствует параллельной ориентации магнитных моментов кобальта, которые, по-видимому, находятся в промежуточном спиновом состоянии в чистом кобальтите.

Результаты исследования температурной зависимости намагниченности представлены на рис. 3. Составы с концентрацией до $x < 0.4$ характеризуются резким переходом из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. В составах с $0.4 \leq x \leq 0.9$ переход в парамагнитное состояние сильно размыт по температуре, что свидетельствует о

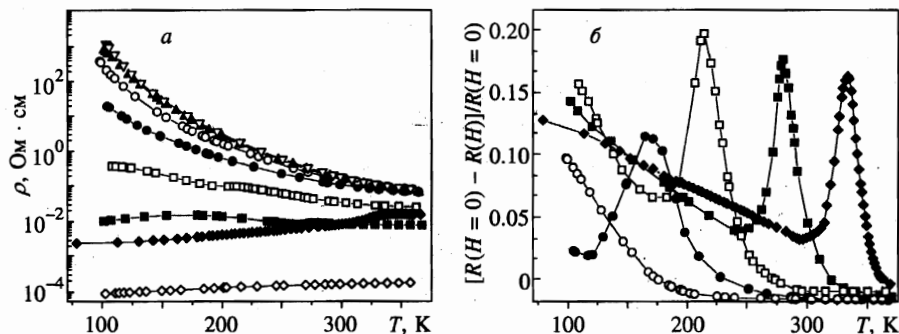


Рис. 4. Зависимости удельного электросопротивления (а) и магнитосопротивления, измеренного в поле 9 кЭ (б), от температуры при различных концентрациях кобальта: \blacklozenge — $x = 0$, \blacksquare — $x = 0.1$, \square — $x = 0.2$, \bullet — $x = 0.3$, \circ — $x = 0.4$, \blacktriangle — $x = 0.5$, ∇ — $x = 0.6$, \diamond — $x = 1$

неоднородном кластерном магнитном состоянии этих растворов. Температура перехода «магнитный порядок–беспорядок» плавно уменьшается до $x = 0.3$. При $0.5 \leq x \leq 0.9$ температура замерзания магнитных моментов кластеров слабо зависит от концентрации кобальта. Блокировка магнитных моментов кластеров происходит в широком интервале температур.

Составы с $0 \leq x \leq 0.2$ обнаруживают максимум электрического сопротивления на температурной зависимости удельного электросопротивления. Максимум расположен вблизи температуры Кюри (рис. 4). В составе с $x = 0.2$ электросопротивление после перехода в магнитоупорядоченное состояние сначала уменьшается, а затем опять возрастает с понижением температуры, как в полупроводниках. При дальнейшем увеличении концентрации кобальта электросопротивление резко увеличивается, и аномального хода электросопротивления вблизи критической температуры не наблюдается. Электрическое сопротивление резко уменьшается в чистом кобальтите. Это соединение является металлом как до, так и после перехода ферромагнетик–парамагнетик. Вблизи T_C электросопротивление при переходе в магнитоупорядоченное состояние незначительно уменьшается.

Магнитосопротивление $[R(H=0) - R(H)]/R(H=0)$ составов с $0 < x < 0.2$ максимально вблизи температуры Кюри и достигает 20% в поле 9 кЭ. Ниже температуры Кюри магнитосопротивление плавно увеличивается с понижением температуры и вблизи азотной температуры становится соизмеримым с магнитосопротивлением вблизи T_C . При $x = 0.4$ максимума магнитосопротивления вблизи T_C не наблюдалось. В этом составе магнитосопротивление постепенно увеличивается с понижением температуры. Во всех составах с $0 \leq x \leq 0.3$ низкотемпературные части магнитосопротивления вблизи азотной температуры близки по величине. При $x \geq 0.5$ магнитосопротивление весьма мало: оно не превышает 2% в поле 9 кЭ при 120 К, согласно нашим данным. В чистом кобальтите магнитосопротивление отрицательно (около 3% при 120 К в поле 9 кЭ). Мы не обнаружили максимума магнитосопротивления вблизи T_C в $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_3$.

Обычно свойства перовскитов интерпретируют исходя из концепции двойного обмена [1, 4]. Однако имеется ряд фактов, противоречащих этой точке зрения [6, 13]. Мы полагаем, что ферромагнетизм ортоманганитов обусловлен положительными обменными взаимодействиями $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$. Ионы кобальта в перовскитах

могут принимать окислительные состояния +2, +3 и +4. Исходя из наших магнитных исследований трудно разграничить эти возможности. Надежно установлено, что ионы кобальта в перовскитных фазах $\text{Ln}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ (Ln — лантаноид) принимают двухвалентное состояние, а марганец — четырехвалентное [14, 15].

Из результатов рентгеноспектральных исследований соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, допированного небольшим количеством ионов кобальта ($\sim 8\%$ от количества ионов марганца), сделан вывод, что ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии [16]. По-видимому, конфигурация $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ в перовскитной матрице более устойчива, чем конфигурация $\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$. Поэтому мы имеем основания утверждать, что ионы кобальта в составах с большим содержанием марганца находятся преимущественно в двухвалентном состоянии. Ионы Co^{2+} , как правило, должны быть окружены большим количеством ионов Mn^{4+} по сравнению со среднестатистическим. Обменное взаимодействие $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ в $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ положительно, тогда как сверхобмен $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ отрицателен [14]. Сверхобмен $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ несколько меньше по величине, чем обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, так как температура Кюри для $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ составляет 240 К [14]. Поэтому при внедрении ионов Co^{2+} происходит ослабление положительных обменных взаимодействий за счет появления дополнительных связей между кобальтом и марганцем. В соединении с $x = 0.1$ магнитные моменты марганца и кобальта ориентируются, по-видимому, параллельно, тогда как при $x = 0.2$ образуются неферромагнитные области, что проявляется в уменьшении магнитного момента до величины на 10% ниже расчетной (рис. 2). Мы полагаем, что, начиная с этого состава, твердые растворы распадаются на микрообласти, обогащенные марганцем или кобальтом. В микрообластях, обогащенных марганцем, при низких температурах реализуется антиферромагнитная структура, а в областях, обогащенных кобальтом, — ферромагнитная. Ферромагнетизм в этих составах обусловлен положительным взаимодействием типа $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. В соответствии с этими предположениями коэрцитивная сила резко возрастает (рис. 2), так как соединение $\text{La}(\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+})\text{O}_3$ является магнитожестким материалом. При увеличении содержания кобальта выше $x = 0.3$ ионы кобальта начинают переходить в трехвалентное состояние, что ведет к разрушению ферромагнетизма на основе суперобмена $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$.

Мы предполагаем, что магнитные состояния в твердых растворах с $0.5 \leq x \leq 0.9$ имеют кластерную природу. В микрообластях, содержащих повышенную концентрацию ионов Co^{2+} , реализуются ферромагнитные кластеры, в микрообластях, обогащенных ионами Co^{3+} и Mn^{4+} , — антиферромагнитные или парамагнитные в зависимости от природы магнитного состояния Co^{3+} . Из имеющихся магнитных данных трудно сказать, в каком магнитном состоянии находятся ионы Co^{3+} — низкоспиновом либо в промежуточном спиновом состоянии. Отсутствие дальнего антиферромагнитного упорядочения является фактором, свидетельствующим в пользу низкоспинового состояния. В принципе возможно сосуществование различных спиновых состояний кобальта в зависимости от ближайшего окружения обоих типов ионов Co^{3+} . При $x = 0.5$ зависимость намагниченности от предыстории появляется при довольно высокой температуре $T = 225$ К. Это обусловлено наличием кластеров, в которых доминирует положительный сверхобмен $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. В составах, близких к $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_3$, появляются ионы Co^{4+} . Положительное обменное взаимодействие $\text{Co}^{3+} - \text{O} - \text{Co}^{4+}$ ведет к появлению ферромагнитного упорядочения в кобальтите [17]. Магнитная фазовая диаграмма отображена на рис. 5.

При интерпретации транспортных свойств ортоманганитов очень важно знать, ка-

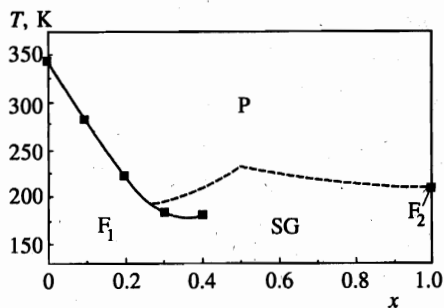


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$: F_1 — ферромагнетик на основе обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$ и $\text{Co}^{2+}\text{—O—Mn}^{4+}$, P — парамагнетик; SG — спиновое стекло и F_2 — ферромагнетик на основе сверхобмена $\text{Co}^{3+}\text{—O—Co}^{4+}$. Ниже штриховой линии намагниченность зависит от магнитной предыстории

кая из зон ответственна за проводимость. На наш взгляд, наиболее аргументированная точка зрения, согласно которой электроперенос осуществляется по $3d$ -зоне, образованной в результате гибридизации e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода [18]. Соединение $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ претерпевает при температуре T_C переход металл-диэлектрик. Это указывает на то, что ширина $3d$ -зоны в этом соединении близка к критической, при которой реализуется металлическое состояние. В точке T_C происходит слияние $3d$ -зон, расщепленных по спину, что приводит к безактивационному характеру движения носителей заряда. Величина магнитосопротивления при этом определяется величиной скачка электропроводности в районе T_C и тем, насколько T_C смещается под действием магнитного поля в сторону высоких температур, т. е. чувствительностью параметра магнитного порядка к внешнему магнитному полю. В чистом кобальтите связь между проводимостью и типом магнитного состояния намного меньше, чем в манганите (рис. 3б). Поэтому пик магнитосопротивления если и есть, то очень мал по величине и не был зафиксирован нами. Мы полагаем, что ширина зоны проводимости в кобальтите намного больше, чем в манганитах, вследствие большой величины гибридизации $3d$ -орбиталей кобальта и $2p$ -орбиталей кислорода, или узкая $3d$ -зона перекрывается с широкой валентной p -зоной.

При замещении марганца кобальтом часть позиций решетки, занятых ионами кобальта, становится недоступной для движения носителей заряда, что ведет к подавлению металлического состояния при низких температурах. Однако пик магнитосопротивления в составах с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ не уменьшается по величине, что свидетельствует о сильном влиянии магнитного порядка на электропроводность. Пик магнитосопротивления исчезает в составе с $x = 0.4$, который соответствует границе существования ферромагнитной фазы. Однако во всех составах при $0 \leq x \leq 0.4$ есть еще одна составляющая магнитосопротивления, которая постепенно увеличивается с уменьшением температуры и слабо меняется при замещении марганца на кобальт [19]. Эту составляющую можно приписать к межгранульному переносу поляризованных по спину носителей заряда. Этот перенос строго зависит от направления спинов в областях по обе стороны межгранульного барьера, что может привести к эффекту гигантского магнитосопротивления [19]. По-видимому, эта часть магнитосопротивления слабо зависит от величины спонтанной намагниченности (см. рис. 1 и 4).

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант Ф97-097) и Польским комитетом по науке (грант 2R03B 095 12).

Литература

1. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
2. W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **55**, R8642 (1997).
3. P. Majumdar and P. B. Littlewood, *Nature* **395**, 479 (1998).
4. D. I. Golosov, M. R. Norman, and K. Levin, *Phys. Rev. B* **58**, 8617 (1998).
5. Э. Л. Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
6. Э. Л. Нараев, УФН **168**, 917 (1998).
7. K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
8. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, and H. Szymczak, *Phys. Rev. B* **58**, 14903 (1998).
9. H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
10. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
11. G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, and X. D. Xiang, *Science* **270**, 273 (1995).
12. R. Mahendiran, A. K. Raychamdhuri, A. Chainani, and D. D. Sharma, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, L561 (1995).
13. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, and E. F. Shapovalova, *Phys. Rev. B* **58**, 2422 (1998).
14. N. Nishimori, K. Asai, and M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 1326 (1995).
15. I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko, N. V. Kasper, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8287 (1997).
16. O. Toubemonde, F. Studer, A. Barnabe, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **4**, 159 (1998).
17. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **118**, 323 (1995).
18. W. Archibald, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **53**, 14445 (1996).
19. Y. Qi, D. Y. Xing, and J. Dong, *Phys. Rev. B* **58**, 2783 (1998).